

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

BRUNA SCIPIONI

**AVALIAÇÃO DA INTERFERÊNCIA ANTRÓPICA NA BACIA DO ALTO E MÉDIO  
IGUAÇU, UTILIZANDO CONTAMINANTES EMERGENTES COMO INDICADORES  
DE QUALIDADE DA ÁGUA**

CURITIBA

2018

BRUNA SCIPIONI

AVALIAÇÃO DA INTERFERÊNCIA ANTRÓPICA NA BACIA DO ALTO E MÉDIO  
IGUAÇU, UTILIZANDO CONTAMINANTES EMERGENTES COMO INDICADORES  
DE QUALIDADE DA ÁGUA

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação  
em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental da  
Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial  
à obtenção do título de Mestre em Engenharia de  
Recursos Hídricos e Ambiental.

Orientador: Dr. Júlio Cesar Rodrigues de Azevedo  
Coorientadora: Dra. Alinne Mizukawa

CURITIBA

2018

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELO SISTEMA DE BIBLIOTECAS/UFPR  
BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

---

SCI418a      Scipioni, Bruna  
                Avaliação da interferência antrópica na Bacia do Alto e Médio Iguaçu, utilizando contaminantes emergentes como indicadores de qualidade da água / Bruna Scipioni. – Curitiba, 2018.  
                143 p. : il. color.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, 2018.

Orientador: Júlio Cesar Rodrigues de Azevedo.  
Coorientadora: Alinne Mizukawa.

1. Rio Iguaçu (Paraná). 2. Qualidade da água. 3. Contaminantes emergentes. 4. Fármacos.  
I. Universidade Federal do Paraná. II. Azevedo, Júlio Cesar Rodrigues de. III. Mizukawa, Alinne.  
IV. Título.

CDD: 628.16

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA DE RECURSOS HÍDRICOS E  
AMBIENTAL

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA DE RECURSOS HÍDRICOS E AMBIENTAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de BRUNA SCIPIONI intitulada: "AVALIAÇÃO DA INTERFERÊNCIA ANTRÓPICA NA BACIA DO ALTO E MÉDIO IGUAÇU, UTILIZANDO CONTAMINANTES EMERGENTES COMO INDICADORES DE QUALIDADE DA ÁGUA", após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa. A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Curitiba, 05 de abril de 2018.



Julio Cesar Rodrigues de Azevedo  
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)



Karina Querne de Carvalho Passig  
Avaliador Externo (UTFPR)



Allinne Mizukawa (UFPR)



Miguel Mansur Aisse (UFPR)



Cristovão Vicente Scapulatempo Fernandes (UFPR)

Aos meus pais, Gilberto e Maria do Carmo,  
meu porto seguro.

## **AGRADECIMENTOS**

A fé em Deus, que não me deixou desistir, e aos meus amigos espirituais que sempre zelaram por minha proteção e força.

A minha família, especialmente meus pais, Gilberto e Maria, por deixarem de algumas de suas realizações pela minha felicidade sempre e por me concederem a vida. Ao meu irmão, que por muitas vezes distante, sempre com poucas palavras me fortalecendo e apoiando. Meus avós, transmitindo amor e bênçãos, Pergentino, Tude, João e Infância. A meu tio Carlos Scipioni, que sempre se preocupou com meu futuro, e em memória esteve presente. A muitos outros que de forma direta e indireta alegrem e coloreminha vida, principalmente minhas sempre pequenas princesas Flavinha e Maria Clara, a quem devo o exemplo.

Ao orientador, Dr. Júlio Azevedo, por me apoiar e orientar, sem ao menos me conhecer, me acolheu em um momento que mais precisei de ajuda e a todas as reuniões, mesmo que poucas, muito construtivas e gratificantes, regadas de muita risada e amizade.

A minha co-orientadora, Dr. Alinne Mizukawa, amiga e atenciosa em todos os momentos, agradeço a todas as reuniões que me colocaram no eixo para as datas e para a realização deste trabalho.

Ao programa PPGERHA, pela oportunidade de estar realizando um sonho de ser mestre, a todos os funcionários e professores que estiveram presentes nos momentos alegres e difíceis.

Ao pessoal do projeto INTEGRA, que concedeu os dados e auxiliou em todos os momentos necessários. Em especial ao Dr. Cristóvão Fernandes que com empolgação sempre foi muito solícito em ajudar e melhorar o trabalho.

Ao pessoal do LEAQUA, sempre auxiliando e ensinando em todas as coletas que pude participar, assim como ajudando no presente trabalho.

Aos AMIGOS (muitos nomes) que fiz durante esses anos no mestrado, que abrilhantaram minha vida trazendo luz e cor a todos os meus dias, nas horas de alegria e também de dificuldades.

“Ser feliz sem motivo é a mais autêntica forma da felicidade”  
Carlos Drummond de Andrade

## RESUMO

É imprescindível que haja abastecimento de qualidade, condições para produção de energia e realização de atividades econômicas básicas para a sobrevivência da humanidade, através do uso do recurso hídrico. A urbanização e industrialização trazem consigo a exploração de recursos naturais, muitas vezes de forma desordenada e sem planejamento, interferindo na qualidade e quantidade dos recursos. Assim o presente estudo teve como objetivo geral avaliar a concentração de contaminantes emergentes ao longo de pontos estratégicos no rio Iguaçu, nas bacias do Alto e Médio Iguaçu, localizadas no estado do Paraná. Rio este de extrema importância para o estado, localizado em áreas com densa urbanização (Região Metropolitana de Curitiba, RMC) atravessando o estado. Para análise dos compostos utilizou-se cromatografia líquida e gasosa com extração dos contaminantes em fase sólida. Para a maioria das substâncias analisadas as concentrações tiveram comportamentos semelhantes com aumento do valor a partir do ponto IG2D (São José dos Pinhais, PR), que tem como afluente rio Atuba e ETE (Estação de Tratamento de Esgoto) próxima. Cafeína teve frequência de amostragem de 82% em todas as coletas, segunda frequência mais alta, com correlação significativa de destaque com o Oxigênio Dissolvido. Para os fármacos e hormônios, tem-se ênfase para o ibuprofeno, que teve maiores concentrações e frequência de amostragem de 30%. Para os HSF's, o mais encontrado foi o etinilestradiol, com 26% de frequência de detecção. Para os produtos de higiene pessoal, dado preocupante foi a frequência encontrada de Triclosan entre as amostras de 97% com concentrações elevadas. Assim pode-se constatar as condições de degradação deste rio, principalmente nos pontos iniciais próximos a RMC. A avaliação destes contaminantes chamados de emergentes, é de grande valia para o monitoramento da qualidade da água, já em sua maioria é relacionada diretamente com atividades antrópicas podendo detectar com mais certeza contaminação causada pelo homem.

Palavras-chave: Rio Iguaçu. Paraná. Qualidade da água. Fármacos. Hormônios Sexuais Femininos. Produtos de Higiene Pessoal.



## **ABSTRACT**

It is essential to have quality supply, conditions for energy production and realization of basic economic activities for the survival of humanity, using water resources. Urbanization and industrialization bring with them the exploitation of natural resources, often in a disorganized and unplanned manner, affecting the quality and quantity of resources. Thus, the present study aimed to evaluate the concentration of emerging contaminants along strategic points in the Iguaçu river basins in the Upper and Middle Iguaçu, located in Paraná. This river of extreme importance to the state, located in areas with dense urbanization (Metropolitan Region of Curitiba, RMC) crossing the state. For analysis of the compounds, was used liquid and gas chromatography with solid phase extraction of contaminants. For most of the substances analyzed concentrations had similar behavior with increased value from the point IG2D (São José dos Pinhais, PR), whose tributary river Atuba and have STP (Sewage Treatment Plant) next. Caffeine has sampling frequency of 82% in all collections, second highest frequency, with significant correlation with the dissolved oxygen. For drugs and hormones, emphasis on ibuprofen, which had higher concentrations and a 30% sampling frequency. For HSF's, ethinylestradiol was the most frequently found, with a detection frequency of 26%. For the personal hygiene products, worrisome rate was found among the samples of Triclosan 97% with high concentrations. Thus, with these results, can be verified, the degradation conditions of this river, especially in the initial points near RMC. The evaluation of these contaminants called emerging is of great value for monitoring water quality, as mostly is directly related to human activities and can detect human contamination more surely.

**Keywords:** Iguaçu River. Parana. Water quality. Pharmaceuticals Products. Female Sexual Hormones. Personal hygiene products

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - MAPA DE LOCALIZAÇÃO DAS BACIAS DO ALTO E MÉDIO IGUAÇU, ÁREA DOS PONTOS AMOSTRADOS.....	24
FIGURA 1.2 - ALGUMAS FOTOS DOS PONTOS DE MONITORAMENTO NO RIO IGUAÇU.....	26
FIGURA 1.3 - ESQUEMA DOS SUBAFLUENTES DO RIO IGUAÇU DE POSSÍVEL INTERFERÊNCIA NOS PONTOS COLETADOS. ....	27
FIGURA 1.4 - PRINCIPAIS ETES DESTACADAS NO RIO IGUAÇU AO LONGO DOS PONTOS MONITORADOS NA SUB-BACIA DO ALTO IGUAÇU. ....	30
FIGURA 1.5 - MAPA DA OCUPAÇÃO URBANA E INDUSTRIAL NA REGIÃO DOS PONTOS COLETADOS.....	31
FIGURA 2.1 FÓRMULA ESTRUTURAL PLANA DA CAFEÍNA. ....	44
FIGURA 2.2 - MAPA DE LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS MONITORADOS NO RIO IGUAÇU, SUB-BACIA DO ALTO IGUAÇU, PARANÁ COM DESTAQUE PARA AS ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTO E PARA AS ÁREAS URBANAS.....	45
FIGURA 2.3 - FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA CROMATOGRAFIA.....	48
FIGURA 2.4 - GRÁFICOS DAS PRECIPITAÇÕES DE 2014 A 2017 NOS PONTOS DE MONITORAMENTO DO RIO IGUAÇU EM 5 ESTAÇÕES PLUVIOMÉTRICAS DO SIMEPAR. ....	50
FIGURA 2.5 - VAZÕES MÉDIAS OBSERVADAS, CONSIDERANDO TODAS AS COLETAS, PARA CADA PONTO AMOSTRADO NO RIO IGUAÇU, BACIA DO ALTO E MÉDIO IGUAÇU.....	51
FIGURA 2.6 - CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO NOS PONTOS DE COLETA NO RIO IGUAÇU, NA REGIÃO DA BACIA DO ALTO IGUAÇU, PARANÁ. ....	52
FIGURA 2.7 - CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIACAL NOS PONTOS DE COLETA NO RIO IGUAÇU, NA REGIÃO DA BACIA DO ALTO IGUAÇU, PARANÁ. ....	54
FIGURA 2.8 – CONCENTRAÇÃO DE N-AMONIACAL NO DECORRER DAS DATAS DE COLETA PARA O RIO IGUAÇU, ALTO E MÉDIO IGUAÇU.....	55
FIGURA 2.9 - CONCENTRAÇÃO DE ORTOFOSFATO NOS PONTOS DE COLETA NO RIO IGUAÇU, NA REGIÃO DA BACIA DO ALTO IGUAÇU, PARANÁ. ....	56
FIGURA 2.10 – CONCENTRAÇÃO DE ORTOFOSFATO NO DECORRER DAS DATAS DAS COLETAS PARA O RIO IGUAÇU, ALTO E MÉDIO IGUAÇU. ....	57

FIGURA 2.11 - CONCENTRAÇÃO DE N-AMONÍACAL E DE ORTOFOSFATO EM CADA PONTO COLETADO NO RIO IGUAÇU, NA REGIÃO DA BACIA DO ALTO E MÉDIO IGUAÇU, PARANÁ.....	58
FIGURA 2.12 – CONCENTRAÇÃO DE CAFEÍNA AO LONGO DOS PONTOS DE COLETA NO RIO IGUAÇU, REGIÕES ALTO E MÉDIO IGUAÇU.....	60
FIGURA 2.13 - CONCENTRAÇÃO DE N-AMONÍACAL E DE CAFEÍNA PARA CADA PONTO COLETADO, NAS COLETAS C1 A C10, RESPECTIVAMENTE, NOS ANOS DE 2014 A 2017*, NO RIO IGUAÇU, NA REGIÃO DA BACIA DO ALTO IGUAÇU, PARANÁ. ....	61
FIGURA 2.14 - CONCENTRAÇÃO DE ORTOFOSFATO E DE CAFEÍNA PARA CADA PONTO COLETADO, NAS COLETAS C1 A C10, RESPECTIVAMENTE, NOS ANOS DE 2014 A 2017, NO RIO IGUAÇU, NA REGIÃO DA BACIA DO ALTO IGUAÇU, PARANÁ. ....	63
FIGURA 3.1 – MAPA DE LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS MONITORADOS NO RIO IGUAÇU, SUB-BACIA DO ALTO IGUAÇU, PARANÁ COM DESTAQUE PARA AS ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTO E PARA AS ÁREAS URBANAS.....	74
FIGURA 3.2 - FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA CROMATOGRAFIA.....	76
FIGURA 3.3 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO ACETILSALICÍLICO DURANTE OS PERÍODOS DAS COLETAS AO LONGO DO RIO IGUAÇU. ....	79
FIGURA 3.4 - VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO SALICÍLICO DURANTE OS PERÍODOS DAS COLETAS AO LONGO DO RIO IGUAÇU. ....	81
FIGURA 3.5 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CETOPROFENO DURANTE OS PERÍODOS DAS COLETAS AO LONGO DO RIO IGUAÇU. ....	82
FIGURA 3.6 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE NAPROXENO DURANTE OS PERÍODOS DAS COLETAS AO LONGO DO RIO IGUAÇU.....	84
FIGURA 3.7 - VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PARACETAMOL DURANTE OS PERÍODOS DAS COLETAS AO LONGO DO RIO IGUAÇU.....	85
FIGURA 3.8 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE DICLOFENACO DURANTE OS PERÍODOS DAS COLETAS AO LONGO DO RIO IGUAÇU.....	87
FIGURA 3.9 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE IBUPROFENO DURANTE OS PERÍODOS DAS COLETAS AO LONGO DO RIO IGUAÇU.....	89
FIGURA 3.10 - VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ESTRADIOL DURANTE OS PERÍODOS DAS COLETAS AO LONGO DO RIO IGUAÇU.....	90
FIGURA 3.11 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ETINILESTRADIOL DURANTE OS PERÍODOS DAS COLETAS AO LONGO DO RIO IGUAÇU.....	92

FIGURA 3.12 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ESTRONA DURANTE OS PERÍODOS DAS COLETAS AO LONGO DO RIO IGUAÇU.....	94
FIGURA 4.1 - ESTRUTURAS QUÍMICAS DOS PARABENOS.....	98
FIGURA 4.2 - ESTRUTURA QUÍMICA DO TRICLOSAN.....	100
FIGURA 4.3 – ESTRUTURA QUÍMICA DO FENOFIBRATO E DO GENFIBROZILA. .....	102
FIGURA 4.4 MAPA DE LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS MONITORADOS NO RIO IGUAÇU, SUB-BACIA DO ALTO IGUAÇU, PARANÁ COM DESTAQUE PARA AS ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTO E PARA AS ÁREAS URBANAS.....	104
FIGURA 4.5 - FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA CROMATOGRAFIA.....	105
FIGURA 4.6 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE METILPARABENO, CONSIDERANDO TODAS AS COLETAS, AO LONGO DO RIO IGUAÇU.....	109
FIGURA 4.7 - VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ETILPARABENO, CONSIDERANDO TODAS AS COLETAS, AO LONGO DO RIO IGUAÇU.....	110
FIGURA 4.8 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PROPILPARABENO, CONSIDERANDO TODAS AS COLETAS, AO LONGO DO RIO IGUAÇU.....	111
FIGURA 4.9 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE BUTILPARABENO, CONSIDERANDO TODAS AS COLETAS, AO LONGO DO RIO IGUAÇU.....	112
FIGURA 4.10 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE TRICLOSAN, CONSIDERANDO TODAS AS COLETAS, AO LONGO DO RIO IGUAÇU.....	115
FIGURA 4.11 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE GENFIBROZILA, CONSIDERANDO TODAS AS COLETAS, AO LONGO DO RIO IGUAÇU.....	117
FIGURA 4.12 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE FENOFIBRATO, CONSIDERANDO TODAS AS COLETAS, AO LONGO DO RIO IGUAÇU.....	119

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 - INFORMAÇÃO DOS PONTOS DE COLETA REALIZADOS NA BACIA DO ALTO E MÉDIO IGUAÇU. ....	25
TABELA 1.2 - PRINCIPAIS ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTOS LOCALIZADAS NA BÁCIA DO ALTO IGUAÇU COM O RIO RECEPTOR .....	28
TABELA 2.1 - COLETAS REALIZADAS E AS RESPECTIVAS DATAS. ....	46
TABELA 2.2 ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS REALIZADAS NAS AMOSTRAS DE ÁGUA COLETADAS. ....	47
TABELA 2.3 - ESTAÇÕES PLUVIOMÉTRICAS DE CADA REGIÃO.....	49
TABELA 3.1 - CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DOS FÁRMACOS. ....	71
TABELA 3.2 – CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DOS HORMÔNIOS SEXUAIS FEMININOS. ....	72
TABELA 3.3 – DATAS DAS COLETAS REALIZADAS EM PONTOS NO RIO. ....	75
TABELA 4.1 – CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DOS PRODUTOS DE HIGIENE PESSOAL. ....	101
TABELA 4.2 – CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DOS PRODUTOS FARMACÊUTICOS.....	102
TABELA 4.3 - DESCRIÇÃO DOS PONTOS DE MONITORAMENTO QUANTO A LOCALIZAÇÃO EM RELAÇÃO AOS MUNICÍPIOS.....	103
TABELA 4.4 – DATAS DAS COLETAS DE MONITORAMENTO NO RIO IGUAÇU. ....	105

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

AAS	– Ácido Acetilsalicílico
ANVISA	– Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AS	– Ácido Salicílico
BuPa	– Butilparabeno
CAF	– Cafeína
CET	– Cetoprofeno
CG-MSMS	– Cromatógrafo a Gás acoplado à espectrometria de massas
COALIAR	– Comitê das Bacias do Alto Iguaçu e Afluentes do Alto Ribeira
E1	– Estrona
E2	– Estradiol
EE2	– Etinilestradiol
EE2_S	– Etinilestradiol no Sedimento
ETE	– Estações de Tratamento de Esgoto
ETP	– Etilparabeno
HPLC	– <i>High Performance Liquid Chromatography</i>
HSF	– Hormônios Sexuais Femininos
IBU	– Ibuprofeno
K <sub>ow</sub>	– Coeficiente de Partição Octanol-Água
MePa	– Metilparabeno
N-amoniacal	– Nitrogênio Amoniacal
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	– Íon amônio
NO <sub>2</sub>	– Nitrito
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	– Nitrato
NT	– Nitrogênio Total
OD	– Oxigênio Dissolvido
PARA	– Paracetamol
pH	– Potencial Hidrogeniônico
PHP	– Produtos de Higiene Pessoais
PNRH	– Plano Nacional de Recursos Hídricos
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	– Ortofosfato
PrPa	– Propilparabeno

RMC	– Região Metropolitana de Curitiba
SIMEPAR	– Sistema Meteorológico do Paraná
USEPA	– <i>United States Environmental Protection Agency</i>

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO GERAL</b>	17
1.1	JUSTIFICATIVA	20
1.2	ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO	20
1.3	OBJETIVOS	21
1.3.1	Geral	21
1.3.2	Específicos	21
1.4	ÁREA DE ESTUDO: RIO IGUAÇU, UM APRENDIZADO A PARTE	21
1.4.1	Bacia do rio Iguaçu	22
1.4.2	Rio Iguaçu e a importância da bacia do Alto Iguaçu	22
1.4.3	Pontos monitorados	23
1.4.4	Áreas de influência antrópica	27
1.4.5	Projeto Integra	32
<b>2</b>	<b>QUANTIFICAÇÃO DE NUTRIENTES E DA CAFEÍNA NAS AMOSTRAS DE ÁGUA NA BACIA DO ALTO E MÉDIO IGUAÇU</b>	39
2.1	INTRODUÇÃO	39
2.2	MATERIAIS E MÉTODOS	44
2.2.1	Área de estudo	44
2.2.2	Métodos analíticos	46
2.3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
2.4	CONSIDERAÇÕES FINAIS	65
<b>3</b>	<b>ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO DE FÁRMACOS E HORMÔNIOS SEXUAIS FEMININOS AO LONGO DO RIO IGUAÇU, NA REGIÃO DA BACIA DO MÉDIO E ALTO IGUAÇU.</b>	66
3.1	INTRODUÇÃO	66
3.1.1	Produtos Farmacêuticos	68
3.1.2	Hormônios Sexuais Femininos	71
3.2	MATERIAIS E MÉTODOS	73
3.2.1	Área de Estudo	73
3.2.2	Coletas	75
3.2.4	Cromatografia Líquida	77
3.3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	78



3.3.1	Produtos Farmacêuticos.....	78
3.3.2	Hormônios sexuais femininos.....	90
3.4.	CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	95
<b>4</b>	<b>OCORRÊNCIA E DISTRIBUIÇÃO DE PRODUTOS FARMACÊUTICOS E DE HIGIENE PESSOAL NO RIO IGUAÇU NAS BACIAS DO ALTO E MÉDIO IGUAÇU.</b>	
	.....	96
4.1	INTRODUÇÃO .....	96
4.1.1	Produtos de Higiene Pessoal (PHP) .....	97
4.1.2	Produtos Farmacêuticos.....	101
4.2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	102
4.2.1	Área de Estudo.....	103
4.2.2	Extração e Análise Cromatográfica dos compostos emergentes .....	104
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	107
4.3.1	Produtos de Higiene Pessoal .....	107
4.3.2	Produtos Farmacêuticos.....	116
4.4	CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	120
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO GERAL.....</b>	<b>121</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>123</b>
	<b>APÊNDICE 1 - TABELA DE LIMITE DE DETECÇÃO.....</b>	<b>139</b>
	<b>APÊNDICE 2 – CORRELAÇÃO E DISTRIBUIÇÃO NORMAL DOS COMPOSTOS (NUTRIENTES E CAFEÍNA).....</b>	<b>140</b>
	<b>APÊNDICE 3 – CORRELAÇÃO E DISTRIBUIÇÃO NORMAL DOS COMPOSTOS (FÁRMACOS E HORMÔNIOS SEXUAIS FEMININOS).....</b>	<b>142</b>

## 1 INTRODUÇÃO GERAL

Os recursos hídricos são de grande importância para a sociedade, principalmente no equilíbrio do ecossistema urbano. A água está presente em todas atividades humanas, como: agricultura, produção energética, na fabricação de produtos, recreação e entre outros. Por isso é imprescindível que haja abastecimento potável da água a fim de manter a saúde e o equilíbrio do meio, já que estas atividades citadas usualmente antrópicas podem causar uma pressão nas fontes hídricas enquanto exploradas. Indubitavelmente a água doce é o recurso mais importante para a sobrevivência do homem, ter acesso a este recurso é fator decisivo para o desenvolvimento social e tecnológico da humanidade (LOMSADZE et al., 2017).

No Brasil este recurso é controlado pela Política Nacional de Recursos Hídricos (PNRH), Lei Federal n. 9433 de 8 de janeiro de 1997, que tem como objetivos: assegurar à atual e futuras gerações a necessária disponibilidade de água, em padrões de qualidade adequados; utilização racional e integrada deste recurso; prevenção e defesa contra eventos hidrológicos, decorrentes do uso inapropriado dos recursos (BRASIL, 1997). Desta maneira analisando a importância da água, as leis, resoluções e portarias asseguram esses objetivos principais da PNRH e garantem que sejam alcançados.

Assim também, a Resolução nº. 357, de 17 de março de 2005, que dispõe da classificação dos corpos de água e instruções para seu enquadramento, com definições sobre as classes e padrões limites de lançamento de efluentes (CONAMA, 2005). Complementando a lei do PNRH, disponibiliza diretrizes a serem seguidas para garantir a qualidade e uso dos rios.

Porém o crescimento urbano que altera a cobertura vegetal traz como consequência alterações nos processos do ciclo hidrológico natural e na qualidade da água. Essas alterações podem ser caracterizadas pela: diminuição de infiltração do solo; volume acumulado na superfície; aumento do escoamento superficial; redução do nível do lençol freático; diminuição ou aumento da evaporação. Além destes problemas, a urbanização traz com seu crescimento a geração de resíduos, que desequilibra a composição natural do recurso hídrico. Alterando em quantidade (pela mudança do ciclo da água), e em qualidade (pela contaminação por lançamentos de poluentes) no ambiente aquático. Por isso a disposição adequada destes rejeitos de

produção antrópica deve ser conduzidos por políticas públicas e conscientização da população (TUCCI; MENDES, 2006).

Sistematicamente a qualidade do recurso hídrico vem sendo comprometida desde o manancial, pelo descarte inadequado de efluentes e resíduos, exigindo melhor estruturação de estações de tratamento de resíduos, seja qual for o tipo, assim como se faz necessário um limite de dosagem pela introdução de produtos com potencial contaminante, como forma de garantir maior qualidade na saída das estações. No Brasil a problemática da qualidade da água foi colocada em plano secundário por muito tempo e por causa disso o sistema de abastecimento e saneamento de água é inexistente, carente ou em desenvolvimento na maior parte do país (BRASIL, 2006).

A definição das normas de qualidade da água à serem seguidas devem ser compatíveis com a delimitação de objetivos; determinação do compartimento e do local de estudo; seleção dos parâmetros; frequência e recursos das amostragem; preparação da logística, tratamentos e armazenamentos de dados. O planejamento deste processo em sua maioria contempla as interferências antrópicas na bacia hidrográfica. Portanto deve-se ter cuidado com essas etapas para garantir a avaliação adequada do sistema e posterior elaboração de instruções com finalidade de manter quantidade e qualidade do recurso hídrico (BEHMEL et al., 2016).

A importância da saúde ambiental aumenta a cada dia, sabendo que algumas substâncias foram e continuam sendo usadas sem o conhecimento do que podem causar ao homem e ambiente. O entendimento desses efeitos e interações devem ser avaliados como prevenção de problemas futuros. Como descrito, a legislação se limita a padrões de potabilidade, lançamento de efluentes e de enquadramento dos rios, porém é muito difícil contemplar todos compostos que possam vir a causar algum risco para a saúde humana e ambiental. Essas substâncias, de origem natural ou sintética, não consideradas em monitoramentos oficiais, são denominadas contaminantes emergentes (INCTAA, 2014).

Ao longo das últimas décadas a presença de contaminantes emergentes, tais como fármacos, produtos de higiene, desreguladores endócrinos, tem cada vez mais chamado a atenção devido à ocorrência no ambiente e por ter efeitos ecológicos indesejáveis e muitas vezes desconhecidos (CLEUVERS, 2003; FERRARI et al., 2003; AL AUKIDY et al., 2012; VERLICCHI et al., 2012; VERLICCHI; ZAMBELLO, 2015; SUI, et al., 2015; TRAN; REINHARD; GIN, 2018).

As fontes destes contaminantes em meio aquático tem sido relacionada a diversos fatores de acordo com seu uso, sendo algumas delas: descarte direto de efluentes brutos; ou com tratamento inadequado; lixiviação de aterros; escoamento superficial de áreas urbanas ou agrícolas (TRAN; REINHARD; GIN, 2018).

Estes contaminantes incluem: cafeína; poluentes orgânicos persistentes (POPs); fármacos e produtos de higiene pessoal (PHPs), incluindo alguns antidepressivos, bactericidas, analgésicos; desreguladores endócrinos (DE), como hormônios sintéticos; produtos de uso agrícola e veterinário e nanopartículas. Isto posto, à medida que a saúde ambiental e a qualidade do meio tornam-se preocupações relevantes a sociedade, há uma responsabilidade em estudar estes compostos, já que produzem interações com os seres vivos e o ambiente ainda desconhecidas (SAUVÉ; DESROSIERS, 2014).

Montagner, Vidal e Acayaba (2017) trazendo um cenário dos contaminantes emergentes no Brasil, encontraram ocorrência destes poluentes em diferentes classes de compostos em diversas matrizes ambientais em 11 dos 26 estados do Brasil. Sendo a região sudeste a que apresenta maior número de estudos, seguida do sul, centro-oeste, nordeste e norte. Observa-se que em geral o foco das pesquisas são regiões com maiores densidades urbanas e com elevado índice de industrialização, áreas estas mais críticas quando consideram-se contaminantes emergentes de uso exclusivo humano, diretamente correlacionados com a ação antrópica.

Estes contaminantes podem trazer riscos consideráveis ao ecossistema, sendo assim, são fortes candidatos a uma futura regulamentação dependendo dos resultados alcançados nos estudos, de seus efeitos à saúde humana e ao ambiente, do potencial de bioacumulação e das concentrações em que são encontrados nos diferentes compartimentos. Conhecer e quantificar os problemas associados com o contato de alguns destes novos compostos no meio ambiente, que ainda não são fiscalizados oficialmente, pode antecipar e mitigar danos futuros (EBELE; ABDALLAH; HARRAD, 2017).

Assim tomou-se referência a bacia hidrográfica como unidade de planejamento, sendo uma destas subdivisões no Paraná, a bacia do rio Iguaçu, este rio que tem o “DNA” paranaense (não só no curso de sua história, mas literalmente no seu conteúdo). Formado pelo encontro dos rios Atuba e Iraí, nascendo a leste do estado, passando por Curitiba, seguindo o curso de 1320 km, cruzando os três planaltos Paranaenses, até desaguar no rio Paraná (SEMA, 2010).

A área de estudo conta com monitoramento do rio Iguaçu, nas áreas do Alto e Médio Iguaçu, sofre interferência de uma região bem urbanizada, a Região Metropolitana de Curitiba (RMC). Segundo Volochen (2011), a rápida metropolização desta área, intensificou-se por volta de 1990, gerando acréscimo de ocupação de áreas irregulares, trazendo consequências para o abastecimento de água, coleta e tratamento de esgotos, drenagem urbana e equilíbrio do meio ambiente.

## 1.1 JUSTIFICATIVA

Sendo a água imprescindível para a vida humana, a manutenção de sua qualidade e quantidade é fundamental. O estudo do rio Iguaçu, monitorado em suas sub-bacias do Alto e Médio Iguaçu, é relevante, pois o rio passa por todo o estado do Paraná, principalmente na RMC, e este apresenta grande capacidade de abastecimento público e potencial energético.

A RMC vem causando uma pressão antrópica sobre rio Iguaçu, afetando a qualidade do seu ambiente aquático com a contaminação, principalmente, por descarte inadequado de resíduos sólidos e efluentes, provenientes da urbanização e industrialização desordenada.

Essa poluição é detectada através da análise de nutrientes, como fósforo e nitrogênio, indicando atividade antropogênica, assim como de contaminantes emergentes, que apesar de pouco estudados indicam a interferência antrópica, por serem de grande maioria de uso exclusivo do homem.

O uso destes produtos emergentes de maneira desordenada e a falta de limites de descartes de efluentes podem provocar efeitos ainda desconhecidos ao homem e ao ambiente. Necessitando-se assim estudos para verificar a ocorrência e comportamento desses compostos no meio aquático.

## 1.2 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

Com finalidade de facilitar a leitura preferiu-se pela divisão da pesquisa em capítulos. Sendo o primeiro a introdução geral sobre o assunto do documento, assim como a justificativa e objetivos. Os capítulos dois, três e quatro foram organizados em forma de artigo expandido, com introdução, metodologia, resultados e considerações finais. O segundo capítulo relaciona nutrientes com cafeína, uma forma de

determinação da interferência antrópica no meio. O terceiro capítulo traz informações sobre alguns fármacos e hormônios sexuais femininos, contaminantes emergentes utilizados como indicadores de poluição. O quarto capítulo descreve alguns produtos farmacêuticos e de higiene pessoal e seus efeitos adversos ao equilíbrio do ambiente.

### 1.3 OBJETIVOS

#### 1.3.1 Geral

Avaliar as concentrações de contaminantes emergentes ao longo do rio Iguaçu, nas áreas do Alto e Médio Iguaçu.

#### 1.3.2 Específicos

- Verificar a interferência de efluentes domésticos no rio Iguaçu através da avaliação das concentrações de nutrientes (nitrogênio e fósforo) e cafeína;
- Avaliar a presença de contaminantes emergentes de interesse através da quantificação das concentrações de alguns fármacos e dos hormônios sexuais femininos;
- Determinar concentrações de produtos de higiene pessoal, como indicadores de poluição.

### 1.4 ÁREA DE ESTUDO: RIO IGUAÇU, UM APRENDIZADO A PARTE

Apesar de sua importância e dimensão, o descaso da população com o rio Iguaçu ocorre pelo desconhecimento de suas potencialidades e realidades pela maioria da população. O conflito é verificado logo após seu manancial com o desague de alguns rios afluentes que percorrem pela capital paranaense, na Região Metropolitana de Curitiba (RMC), como o rio Belém, Atuba, Iraí e Barigui (SANEPAR, 2017).

Frente à estes problemas as ações de gerenciamento precisam ser definidas e integradas, principalmente no Comitê de Bacia do Alto Iguaçu e Afluentes do Alto Ribeira (Coaliar), regulada pela Resolução n. 04 de 11 de julho de 2013, que aprova o enquadramento dos rios de domínio do Estado do Paraná, nas áreas de abrangência

das bacias do Alto Iguaçu e Alto Ribeira de acordo com usos principais. Enquadrando o rio Iguaçu a partir de suas nascentes formadoras do rio Iraí como classe 3. À jusante no rio Itaquí, em Balsa Nova, como classe 4 e, do rio Itaquí até as corredeiras em Porto Amazonas, como classe 3. Após Porto Amazonas como classe 2 (COALIAR, 2013).

#### 1.4.1 Bacia do rio Iguaçu

A bacia do rio Iguaçu é a maior do Estado do Paraná com 70.800 km<sup>2</sup>, sendo 80,4% dessa área no Paraná, 16,5% em Santa Catarina e 3% na Argentina. Possui população de 4.541.698 de habitantes, sendo 85,33% destes residentes em áreas urbanas. Nela há demanda de recursos hídricos de 25,81 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>, representando 28% do consumo de água no Paraná, sendo do total, 20,76 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> e 2,61 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>, de consumo pelo abastecimento público e industrial, respectivamente (ÁGUAS PARANÁ, 2009).

As principais atividades econômicas nesta bacia são as de papel e celulose, frigoríficos, laticínios, alimentícios, curtumes e abatedouros. As cidades que se destacam como maiores situadas na bacia do rio Iguaçu, são: Curitiba, São José dos Pinhais, Cascavel, Araucária, Pinhais e Francisco Beltrão (SEMA, 2010).

A formação da bacia hidrográfica do Iguaçu está entre a era mesozoica e paleozoica, contida nos três planaltos paranaenses, estes localizados em: Primeiro Planalto em Curitiba; Segundo Planalto em Ponta Grossa e Terceiro Planalto em Guarapuava. A partir destas características a bacia foi subdividida em três regiões: Alto Iguaçu, do Primeiro Planalto; Médio Iguaçu, do Segundo Planalto; e o Baixo Iguaçu, do Terceiro Planalto (BAUMGARTNER et al., 2012).

#### 1.4.2 Rio Iguaçu e a importância da bacia do Alto Iguaçu

O rio Iguaçu tem suas nascentes junto ao lado ocidental da Serra do Mar, e sua foz situa-se no rio Paraná, que representa a fronteira do Estado do Paraná. Seu alcance na bacia do Alto Iguaçu, é de 90 km aproximadamente, com área de drenagem de 3.000 km<sup>2</sup>. Esta região tem como ocupação do solo, 421 km<sup>2</sup> urbanizado, com 46% de baixa urbanização, 37% média urbanização, 8% alta urbanização e 9% de área industrial (FERNANDES; AZEVEDO; PORTO, 2014).

Essas porcentagens de urbanização se devem ao fato da bacia do Alto Iguaçu englobar com área de drenagem a cidade de Curitiba e parte da Região Metropolitana de Curitiba (RMC). Como se trata de uma região de nascentes com concentração de população urbana, seus tributários encontram-se em condições insatisfatórias de qualidade de água, refletindo na qualidade da água de seu rio principal (FERNANDES, AZEVEDO e PORTO, 2014).

A região da bacia do Alto Iguaçu vem sendo alvo de muitas discussões, principalmente por abrigar cerca de 3 milhões de habitantes em sua área de drenagem, quase 76% de toda a população da bacia do rio Iguaçu (SANEPAR, 2017), que é dividida em 3 sub bacias, sendo a bacia do Alto Iguaçu a mais estudada no que diz respeito a poluição hídrica. A atenção aumenta, em relação a conflitos pela água quando se leva em consideração esta grande interferência da área ocupada pela urbanização.

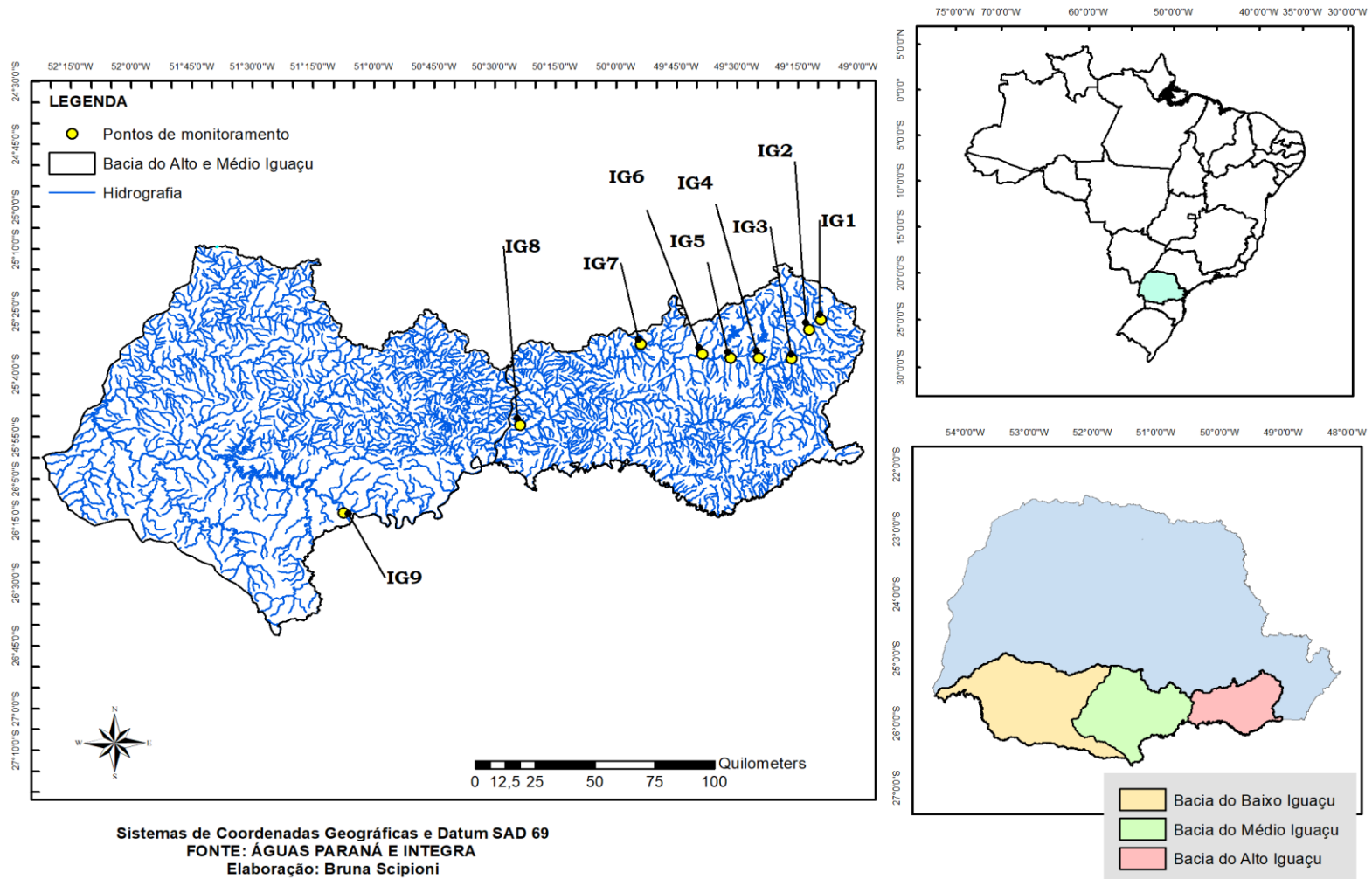
#### 1.4.3 Pontos monitorados

A área determinada para estudo foi, em suma, a bacia do Alto Iguaçu, com apenas um ponto situado na bacia do Médio Iguaçu, FIGURA 1.1, com pontos amostrados ao longo do rio Iguaçu, que abrangem parte da RMC. Com a finalidade de analisar o comportamento ao longo desta área das bacias, após esta interferência que as áreas mais urbanizadas podem estar causando.

Para a área de estudo em questão foram definidos nove pontos de amostragem ao longo do rio Iguaçu, nas regiões da bacia do Alto e Médio Iguaçu (TABELA 1.1).



FIGURA 1.1-MAPADE LOCALIZAÇÃO DAS BACIAS DO ALTO E MÉDIO IGUAÇU, ÁREA DOS PONTOS AMOSTRADOS.



FONTE: A autora (2018).

TABELA 1.1 - INFORMAÇÕES DOS PONTOS DE COLETA REALIZADOS NA BACIA DO ALTO E MÉDIO IGUAÇU.

Ponto	Identificação Estação	Município	Área de drenagem km <sup>2</sup>	UTM (m)		Distância da nascente (km)
				Latitude	Longitude	
IG 1	Canal de Água Limpa	Piraquara	282,88	7184651,35	686974,22	21,82
IG 2 (E/D)	Ponte BR 277	São José dos Pinhais	625,53	7180287,79	682025,92	28,97
IG 3	Ponte do Umbarazinho	São José dos Pinhais	1283,65	7167578,84	674659,45	45,03
IG 4	ETE Cachoeira	Araucária	2122,22	7167597,18	660896,97	65,32
IG 5	Ponte do Guajuvira	Araucária	2577,76	7167732,33	649296,46	79,12
IG 6	Balsa Nova	Balsa Nova	3048,69	7169311,30	637420,05	93,64
IG 7	Porto Amazonas	Porto Amazonas	3662	7173883,51	611572,87	129,47
IG 8	São Mateus	São Mateus do Sul	6050	7137918,39	561142,42	230,34
IG 9	União da Vitória	União da Vitória	24500	7099293,64	487354,43	384,43

FONTE: FERNANDES; AZEVEDO; PORTO (2014).

Os pontos delimitados, descritos na Tabela 1.1, já são monitorados pelo projeto denominado Integra, que vem sendo realizado por colaboradores da Universidade Federal do Paraná (UFPR), Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) e Universidade de São Paulo (USP).

O ponto IG1 (Rio Iraí) situa-se em uma área menos urbanizada, com pequenas propriedades. O IG2 está localizado logo após a confluência entre os Rios Iraí (margem esquerda, IG2E) e Atuba (margem direita, IG2D), assim cada uma das margens apresenta características distintas de qualidade da água. O entorno do ponto IG3 caracteriza-se por menor urbanização, com as ETEs, Belém, Iguaçu I e Padilha Sul (SANEPAR, 2015). O IG4 está localizado quase no exutório da grande mancha urbana da RMC. Os pontos IG5 a IG9 (FIGURA 1.2) estão localizado em regiões com menor urbanização, com maior presença de campos e vegetação e com pequenos agrupamentos urbanos.

FIGURA 1.2 - ALGUMAS FOTOS DOS PONTOS DE MONITORAMENTO NO RIO IGUAÇU.



(A)

(B)



(C)

(D)



(E)

(F)

Nota: (A) Imagem do ponto de coleta IG4, localizado próximo ao município de Araucária; (B) Imagem no local de coleta do ponto IG5, também situado em Araucária; (C) Imagem do ponto de monitoramento IG6, próximo a Balsa Nova; (D) Ponto de coleta IG7, localizado próximo a cidade de Porto Amazonas no Paraná; (E) Foto no ponto de monitoramento IG8, próximo a São Mateus do Sul e (F) Imagem no ponto IG9, na cidade de União da Vitória.

FONTE: Banco de dados INTEGRA.

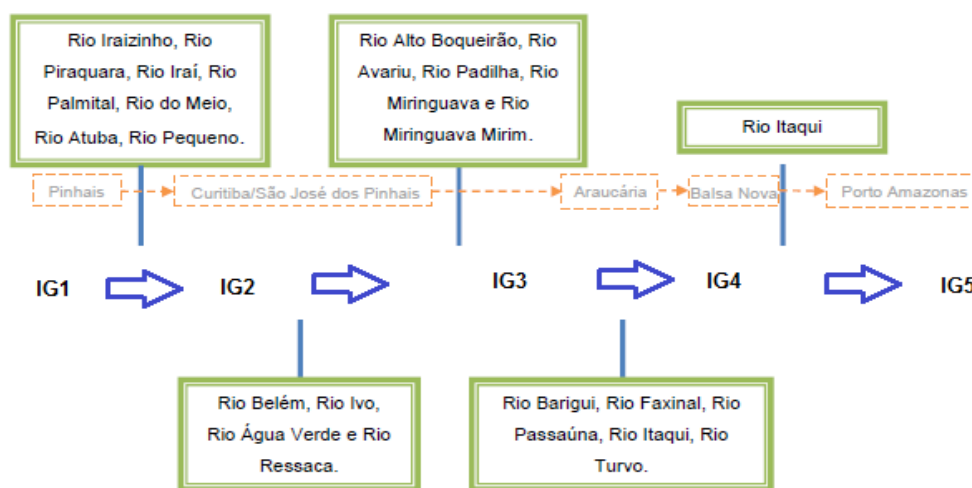
#### 1.4.4 Áreas de influência antrópica

##### 1.4.4.1 Influência dos rios afluentes no rio Iguaçu

Os rios afluentes que chegam no rio Iguaçu, são de extrema importância quando se discute a qualidade da água, FIGURA 1.3, pode-se observar melhor a influência desses rios nos pontos coletados ao longo do rio Iguaçu.

Tem-se com o esquema uma visualização de quais rios influenciam nos pontos amostrados. Os principais e de influência maior para o ponto IG2 são o rio Iraí, na margem esquerda (IG2E) e o rio Atuba na margem direita (IG2D). Além disso, outros rios estão em constante pesquisa devido à preocupação com qualidade já que os pontos IG2 e IG3 são pontos em áreas de bastante ocupação por áreas urbanas e áreas industriais, que acabam afetando a qualidade dos rios.

FIGURA 1.3 - ESQUEMA DOS SUBAFLUENTES DO RIO IGUAÇU DE POSSÍVEL INTERFERÊNCIA NOS PONTOS COLETADOS.



FONTE: Adaptado de LINDNER (2013).

Com estas informações observa-se na margem direita, com a contribuição do afluente Atuba, resulta em maior aporte de contaminantes do que a margem esquerda com o rio Iraí, por isso a justificativa de 2 pontos de amostragem, à margem direita (afluente Atuba) e à margem esquerda (afluente Iraí).

#### 1.4.4.2 Estações de Tratamento de Esgoto no rio Iguaçu

A influência de estações de tratamento de esgoto (ETE) em corpos hídricos está relacionada na maioria das vezes com o descuido no descarte de resíduos e na não consideração das normas previstas em leis, devido à baixa eficiência dos tratamentos (BRITO, 2007). As plantas de tratamento recebem inúmeros compostos presentes em esgotos sanitários ou efluentes industriais, sendo que estes podem ser totalmente, parcialmente ou passar pelo processo sem que ocorra remoção. Além de algumas substâncias passam pelo processo de tratamento, e encontram ambiente propício com outros compostos ou microrganismos, tornando-se parte de metabólitos, sendo descartados e ficarem disponíveis na água ou em sedimentos (LINS, 2010).

Desta maneira os contaminantes emergentes, base deste estudo, não são regulamentados conforme descarte, por isso é de extrema importância pontuar as localizações de ETEs em monitoramentos de qualidade de água, em se tratando destes possíveis poluentes. Assim estão listadas as ETEs próximas ao rio Iguaçu (TABELA 1.2), que podem contribuir com a presença ou não de contaminantes emergentes no Rio Iguaçu (FIGURA 1.4).

TABELA 1.2 - PRINCIPAIS ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTOS LOCALIZADAS NA BACIA DO ALTO IGUAÇU COM O RIO RECEPTOR

Nome da estação	Corpo receptor	Vazão de atendimento ( $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ )	Unidades componentes
ETE Santa Quitéria	Rio Barigui	0,56	RALFs e 2 unidades de flotação
ETE CIC Xisto	Rio Barigui	0,91	7 RALFs e lagoa anaeróbia
ETE Atuba Sul	Rio Iguaçu na confluência com o rio Atuba	1,68	16 RALFs 4 módulos de flotação
ETE Padilha	Rio Padilha	0,42	Lagoa anaeróbia e lagoas aeradas
ETE Belém	Rio Belém	2,5	Lodos ativados, 2 tanques de aeração e 2 decantadores secundários
ETE Iguaçu I	Rio Iguaçu		Reator anaeróbio e lagoas aeradas

FONTE: SANEPAR, 2015.

#### 1.4.4.3 Influência das áreas urbanas no rio Iguaçu

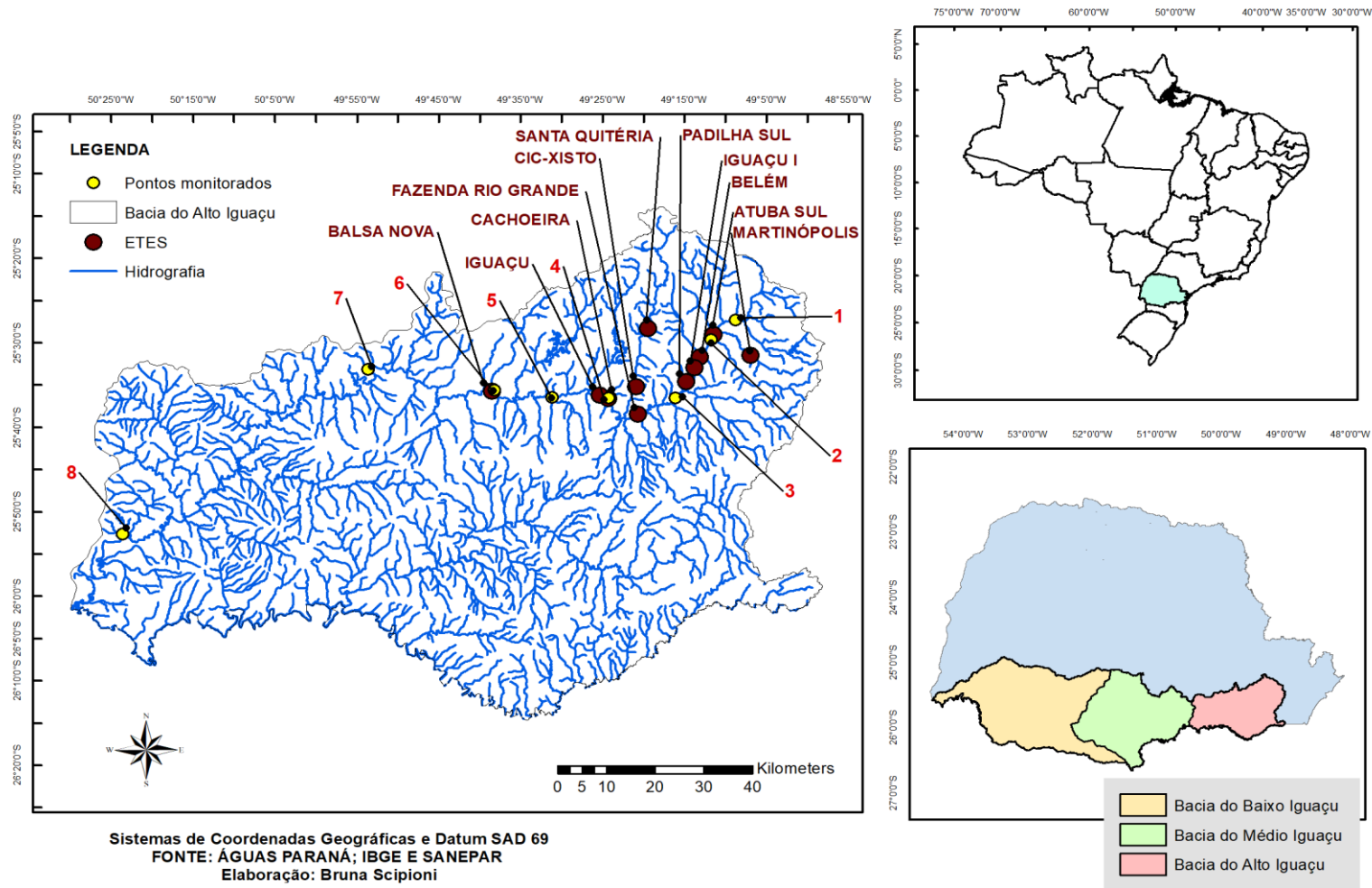
A escolha destas áreas de estudo e análises se fazem principalmente pela grande área de concentração urbana e industrial na extensão da RMC, na bacia do Alto Iguaçu, onde existe grande agrupamento populacional e atividades industriais, comerciais e de serviços (FIGURA 1.5). Nas áreas do interior do Estado há predominância da agropecuária, com destaques para as culturas de soja e trigo, assim como de pastagens. As indústrias da região em sua maior parte estão relacionadas com a agropecuária (SEMA, 2010).

A bacia do Alto Iguaçu conta com diversidade de seus ambientes naturais, principalmente na parte leste, próximo a Serra do Mar, onde localiza-se a nascente, com Floresta Atlântica. O contraste a esta realidade começa na Região Metropolitana de Curitiba, que vem aumentando a pressão em mananciais e várzeas de rios, com ocupações vulneráveis em áreas de restrição ambiental. Resumindo o maior problema da bacia em qualidade das águas para abastecimento (PARANÁ, 2015).

Em relação as atividades econômicas na região do Alto Iguaçu destaca-se áreas industriais, comerciais e de construção civil. Com 34,8% de emprego formal no setor industrial, 46,5% emprego formal no setor de comércio, serviços e administração pública, 51,6% de emprego formal no setor da construção civil. Já a atividade agropecuária, a produção de batata, fumo, erva-mate e feijão se sobressaem com maior plantio seguindo a ordem colocada. A criação de aves, suínos e bovinos também acontece na bacia, com relevância para aves (PARANÁ, 2015).

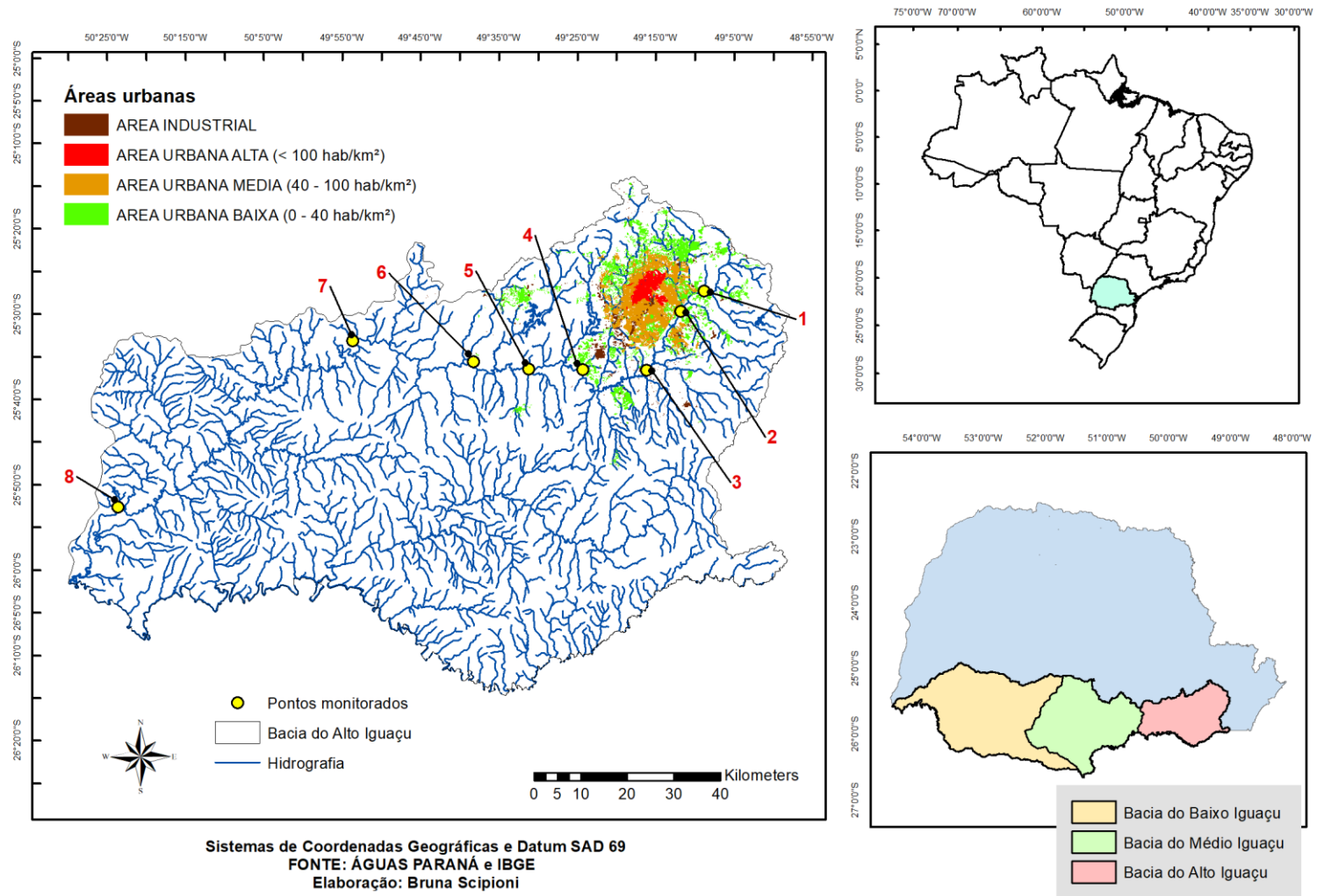


FIGURA 1.4 - PRINCIPAIS ETES DESTACADAS NO RIO IGUAÇU AO LONGO DOS PONTOS MONITORADOS NA SUB-BACIA DO ALTO IGUAÇU.



FONTE: A autora (2018).

FIGURA 1.5 - MAPA DA OCUPAÇÃO URBANA E INDUSTRIAL NA REGIÃO DOS PONTOS COLETADOS.



FONTE: A autora (2018).



#### 1.4.5 Projeto Integra

Dentro do projeto Integra realizado pelas parcerias entre Universidades Federal do Paraná (UFPR), Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) e de São Paulo (USP) está o projeto Integra 2, que de uma forma continua buscando pesquisas e propostas para a qualidade do recurso hídrico em algumas bacias hidrográficas.

Este projeto tem como objetivo avaliar a aplicação dos instrumentos de gestão, principalmente a outorga de lançamento de efluentes e o enquadramento de rios, em bacias que estejam prioritariamente comprometidas por escassez ou por poluição. Neste caso visa-se o foco na sub-bacia do Alto Iguaçu.

Além disso promover melhor fundamento teórico e prático para definição dos Planos de Bacia, previstos pela Lei 9433/97, em bacias com grande uso de recursos hídricos, através da preparação de rotina de monitoramento da qualidade da água. Mais especificamente, almeja-se analisar quais as limitações e os impactos das simplificações existentes no que diz respeito a qualidade da água (FERNANDES, 2013).

O projeto Integra teve sua primeira coleta realizada em junho de 2005, em 6 pontos delimitados ao longo da bacia do Alto Iguaçu, no rio Iguaçu. A partir de 2014, aumentaram-se os pontos de coleta para 10, com 2 pontos determinados no ponto logo após a nascente, estabelecendo diferenças entre a margem direita e esquerda. Foi a partir de 2014 também que começaram as análises de contaminantes emergentes, por isso o presente estudo utiliza-se dos dados desde 2014. Assim este projeto conta com 13 anos de estudo e em torno de 58 coletas,

Devido à importância já descrita do recurso hídrico quanto em seus usos imprescindíveis para a sobrevivência humana, tem-se o rio Iguaçu como um dos principais rios do Paraná, tanto no seu potencial energético quanto em seu valor econômico para abastecimento público. Analisando sua localização que se dá próximo a grandes manchas urbanas, principalmente da capital do estado o rio Iguaçu é alvo de muitos estudos de monitoramento de sua qualidade e quantidade. Dessa maneira na QUADRO 1.1 são apresentadas alguns destes principais estudos, que serviram de base científica auxiliar e comparativa do presente estudo.

QUADRO 1.1 - DESCRIÇÃO DE ALGUNS ESTUDOS REALIZADOS NA REGIÃO DO RIO IGUAÇU

Autores	Título	Área de estudo	Compartimento e contaminante	Artigo/Tese/Dissertação	Ano
ADLOFF, C. T.; BEM, C. C.; REICHERT, G.; AZEVEDO, J. C. R.	Analysis of the phytoplankton community emphasizing cyanobacteria in four cascade reservoirs system of the Iguazu River, Paraná, Brazil	Rio Iguaçu	Fitoplâncton – água superficial	Artigo - RBRH	2018
SCIPIONI, S.; FILIPPE, T. C.; BREHM, F.; MIZUKAWA, A.; FERNANDES, C. V. S.; AZEVEDO, J. C. R.	Identificação de hormônios sexuais femininos no rio Iguaçu - Paraná	Rio Iguaçu	Água – Hormônios sexuais femininos	Artigo em congresso - XXII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos	2017
SANTOS, M. M.; BREHM, F. A.; FILIPPE, T. C.; REICHERT, G.; AZEVEDO, J. C. R.	PAHs diagnostic ratios for the distinction of petrogenic and pirogenic sources: applicability in the Upper Iguassu Watershed - Parana, Brazil	Bacia do Alto Rio Iguaçu - Paraná, Brasil	Água superficial, material particulado suspenso e sedimentos -Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)	Artigo- Revista Brasileira de Recursos Hídricos (RBRH)	2017
MIZUKAWA A.; MOLINS-DELGADO, D.; AZEVEDO, J. C. R.; FERNANDES, C. V. S.; DÍAZ-CRUZ, M. S.; BARCELÓ, D.	Sediments as a sink for UV filters and benzotriazoles: The case study of Upper Iguaçu watershed, Curitiba (Brazil)	Bacia do Alto Rio Iguaçu - Paraná, Brasil	Sedimento - Filtros UV e Benzotriazol	Artigo - Environmental Science and Pollution Research	2017
LEITHOLD, J.; FERNANDES, C. V. S.; KNAPIK, H. G.; AZEVEDO, J. C. R.	Quali-quantitative characterization of organic matter in urbanized drainage basins as a basis for the application of Water Resources Management Instruments	Bacia do rio Iguaçu, área da RMC	Água superficial - Matéria Orgânica	Artigo- Revista Brasileira de Recursos Hídricos (RBRH)	2017
IDE, A. H.; OSAWA, R. A.; MARCANTE, L. O.; PEREIRA, J. C.; AZEVEDO, J. C. R.	Occurrence of Pharmaceutical Products, Female Sex Hormones and Caffeine in a Subtropical Region in Brazil	Rio Iguaçu	Água superficial - Produtos Farmacêuticos, Hormônios sexuais Femininos e Cafeína	Artigo - CLEAN – Soil, Air, Water	2017

QUADRO 1.1 - DESCRIÇÃO DE ALGUNS ESTUDOS REALIZADOS NA REGIÃO DO RIO IGUAÇU

(Continua)

FILIPPE, T. C.; BREHM, F. A.; REICHERT, G.; ANTONELLI, J. BAUDISCH, S. K.; FERNANDES, C. V. S.; AZEVEDO, J. C. R.	Ocorrência e distribuição de cafeína e alguns contaminantes emergentes no rio Iguaçu Paraná (BR)	Rio iguaçu	Contaminantes emergentes – água	Artigo - Silusba	2017
REICHERT, G.; FILIPPE, T. C.; BREHM, F. A.; WALTER, E.; FERNANDES, C. V. S.; AZEVEDO, J. C. R.	Hormônios sexuais femininos e cafeína em amostras de água do rio Barigui.	Rio Barigui	Hormônios e cafeína– água	Artigo - Silusba	2017
BAUDISCH, S. K.; WALTER, E.; ANTONELLI, J.; REICHERT, G.; FILIPPE, T. C.; AZEVEDO, J. C. R.	Monitoramento da qualidade da água em área de manancial da RMC.	RMC	Água	Artigo em congresso - XXII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos	2017
OLIVEIRA, L. J.; WALTER, E.; FILIPPE, T. C.; KRAMER, R. D.; BREHM, F. A.; FERNANDES, C. V. S.	Variação da concentração de hormônios sexuais femininos e cafeína no Rio Belém	Rio Belém	HSF e cafeína - água	Artigo em congresso - XXII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos	2017
FILIPPE, T. C.; BREHM, F. A.; MIZUKAWA, A.; FERNANDES, C. V. S.; AZEVEDO, J. C. R.	Ocorrência de hormônios sexuais em rios da região metropolitana de Curitiba (PR)	RMC	HSF – Água	Artigo em congresso - XXII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos	2017
FILIPPE, T. C.; WALTER, E.; SILVA, G. P. C.; SCIPIONI, B.; MARQUES, L. M. T; MONEGO, M. L. C.	Influência da atividade antrópica no rio palmital, região metropolitana de Curitiba (PR) - BRASIL.	RMC – Rio palmital	Água	Artigo em congresso - XXII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos	2017

QUADRO 1.1 - DESCRIÇÃO DE ALGUNS ESTUDOS REALIZADOS NA REGIÃO DO RIO IGUAÇU

(Continua)

MACHADO, K. S.; AZEVEDO, J. A. R.; BRAGA, M. C. B.; FERREIRA, P.; FIGUEIRA, R.	Distribution and Characterization of Sex Hormones in Sediment and Removal Estimate by Sewage Treatment Plant in South Brazil	Bacia do Rio Iguaçu	Hormônios sexuais - sedimento	Artigo - Environ Pollut Climate Change	2017
LEITHOLD, J.	Variabilidade espacial e temporal da matéria orgânica no ecossistema aquático nas bacias hidrográficas do Alto e Médio Iguaçu	Bacia Alto e Médio Iguaçu	Matéria orgânica-água	Dissertação – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, UFPR	2017
BAUDISCH, S. K.	Quantificação de contaminantes emergentes e biomonitoramento da macrofauna bêntica em rios de mananciais da bacia do Altíssimo Iguaçu	Bacia do Altíssimo Iguaçu	Emergentes e macrofauna bêntica – água e sedimento	Dissertação – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, UFPR	2017
YAMAMOTO, F. Y.; PEREIRA, M. V. M.; LOTTERMANN, E.; SANTOS, G. S.; STREML, T. R. O.; DORIA, H. B.; GUSSO-CHOUERI, P.; CAMPOS, S. X.; ORTOLANI-MACHADO, C. F.; CESTARI, M. M.; FILIPAK NETO, F.; AZEVEDO, J. C. R.; OLIVEIRA RIBEIRO, C. A.	Bioavailability of pollutants sets risk of exposure to biota and human population in reservoirs from Iguaçu River (Southern Brazil)	Rio Iguaçu, reservatórios	Água superficial, sedimento e peixes - Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP)	Artigo - Environmental Science and Pollution Research	2016
SANTOS, M. M.; BREHM, F. A.; FILIPPE, T. C.; KNAPIK, H. G.; AZEVEDO, J. C. R.	Occurrence and risk assessment of parabens and triclosan in surface waters of southern Brazil: a problem of emerging compounds in an emerging country	Bacia do Alto Iguaçu, PR	Água superficial - Parabenos e Triclosan	Artigo- Revista Brasileira de Recursos Hídricos (RBRH)	2016

QUADRO 1.1 - DESCRIÇÃO DE ALGUNS ESTUDOS REALIZADOS NA REGIÃO DO RIO IGUAÇU

(Continua)

MIZUKAWA, A.	Avaliação de contaminantes emergentes na água e sedimento na Bacia do Alto Iguaçu/PR.	Bacia do Alto Iguaçu	Água e sedimento – Contaminantes emergentes	Tese – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental	2016
KNAPIK, H. G.; FERNANDES, C. V. S.; AZEVEDO, J. C. R.; SANTOS, M. M.; DALL'AGNOL, P.; FONTANE, D. G.	Biodegradability of anthropogenic organic matter in polluted rivers using fluorescence, UV, and BDOC measurements	Rio Iguaçu	Água superficial - Matéria Orgânica	Artigo - Environmental Monitoring and Assessment	2015
KRAMER, R. D.; MIZUKAWA, A.; IDE, A. H.; MARCANTE, L. O.; SANTOS, M. M.; AZEVEDO, J. C. R.	Determinação de anti-inflamatórios na água e sedimento e suas relações com a qualidade da água na bacia do Alto Iguaçu, Curitiba-PR.	Bacia do Alto Iguaçu, PR	Água superficial e sedimentos - Anti-inflamatórios	Artigo- Revista Brasileira de Recursos Hídricos (RBRH)	2015
BREHM, F. A.; FILIPPE, T. C.; AZEVEDO, J. C. R.; FERNANDES, C. V. S.	Determinação de fármacos no rio iguaçu	Rio Iguaçu, PR	Água superficial - Fármacos	Artigo em congresso - XXI Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos	2015
OSAWA, R. A.; IDE, A. H.; SAMPAIO, N. M. F. M.; AZEVEDO, J. C. R.	Determinação de fármacos anti-hipertensivos em águas superficiais na região metropolitana de Curitiba	RMC, bacia do Alto Iguaçu, PR	Água superficial - anti-hipertensivos	Artigo- Revista Brasileira de Recursos Hídricos (RBRH)	2015
MACHADO, K. S.; CARDOSO, F. D.; AZEVEDO, J. C. R.; BRAGA, C. B.;	Occurrence of female sexual hormones in the Iguazu river basin, Curitiba, Paraná State, Brazil	RMC, bacia do Alto Iguaçu, PR	Água superficial - Hormônios sexuais femininos	Artigo - Acta Scientiarum. Technology	2014
KNAPIK; H. G.; FERNANDES, C. V. S.; AZEVEDO, J. C. R.	Aplicabilidade de técnicas de espectroscopia e da concentração de carbono orgânico dissolvido na caracterização da matéria orgânica em rios urbanos	Rio Iguaçu, bacia do Alto Iguaçu	Água superficial - Matéria Orgânica	Artigo- Revista Brasileira de Recursos Hídricos (RBRH)	2014

QUADRO 1.1 - DESCRIÇÃO DE ALGUNS ESTUDOS REALIZADOS NA REGIÃO DO RIO IGUAÇU

(Continua)

KNAPIK, H. G.	Organic matter characterization and modeling in polluted rivers for water quality planning and management	Bacia do Alto Iguaçu	Matéria orgânica-água	Tese – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental	2014
IDE, A. H.	Produtos farmacêuticos e de higiene pessoal no rio iguaçu e seus afluentes	Rio Iguaçu	Fármacos e PHPs-água	Dissertação - Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, UTFPR	2014
BREHM, F. A.; RICHTER, L.	Avaliação da contaminação dos sedimentos do rio Iguaçu e Barigui por derivados do petróleo	Rio Iguaçu e rio Barigui	HPAs e n-alcanos-sedimento	Trabalho de conclusão de curso-Química Tecnológica, UTFPR	2013
BEM, C. C., KNAPIK, H. G., FERNANDES, C. V. S.; BRAGA, M. C. B.; AZEVEDO, J. C. R.	Características da Matéria Orgânica: Estudo Comparativo de Padrões de Espectrometria de Fluorescência e UV-Vis de Rio e Lago em Bacias Urbanizadas	Bacia do Alto Iguaçu, PR	Água superficial - Matéria Orgânica	Artigo- Revista Brasileira de Recursos Hídricos (RBRH)	2013
IDE, A. H.; CARDOSO, F. D.; SANTOS, M. M.; KRAMER, R. D.; AZEVEDO, J. C. R.; MIZUKAWA	Utilização da Cafeína como Indicador de Contaminação por Esgotos Domésticos na Bacia do Alto Iguaçu	Bacia do Alto Iguaçu, PR	Água superficial - Cafeína	Artigo- Revista Brasileira de Recursos Hídricos (RBRH)	2013
OSAWA, R. A.	Determinação de fármacos anti-hipertensivos na bacia do Alto Iguaçu	Bacia do Alto Iguaçu	Fármacos – água	Dissertação – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, UFPR	2013

QUADRO 1.1 - DESCRIÇÃO DE ALGUNS ESTUDOS REALIZADOS NA REGIÃO DO RIO IGUAÇU

(Conclusão)

KRAMER, R. D.	Bacia hidrográfica do alto iguaçu: caracterização física e química e determinação de diclofenaco, ibuprofeno e paracetamol	Bacia do Alto Iguaçu	Fármacos - água	Dissertação - Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental	2012
MACHADO, K. S.	Determinação de hormônios sexuais femininos na bacia do alto Iguaçu, Região metropolitana de Curitiba-PR	RMC	HSFs, água	Dissertação – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, UFPR	2010
MIZUKAWA, A.; KRAMER, R. D.	Avaliação da interferência antrópica nas cavas do rio iguaçu, região metropolitana de Curitiba	RMC	Matéria Orgânica – água	Trabalho de Conclusão de Curso - Tecnologia em Química Ambiental/Processos Ambientais, UTFPR.	2009

## 2 QUANTIFICAÇÃO DE NUTRIENTES E DA CAFEÍNA NAS AMOSTRAS DE ÁGUA NA BACIA DO ALTO E MÉDIO IGUAÇU

### RESUMO

O crescimento desordenado de cidades, o aumento da industrialização causam consequências para os recursos naturais. Neste contexto de importância dos recursos hídricos, definiu-se o rio Iguaçu como objeto de estudo devido sua importância ao estado do Paraná. Parte da área do rio Iguaçu localiza-se na Região Metropolitana de Curitiba (RMC), que interfere na qualidade do recurso. O objetivo principal deste foi determinar e analisar concentrações de parâmetros físicos e químicos em comparação com a concentração de cafeína no rio Iguaçu, na bacia do Alto e Médio Iguaçu. As coletas foram realizadas nos anos de 2014 a 2017, em 10 pontos localizados no rio Iguaçu. As análises físicas e químicas foram realizadas nos laboratórios das Universidades Federal do Paraná e Tecnológica Federal do Paraná, seguindo os procedimentos metodológicos Standards Methods. As análises de cafeína através de extração em fase sólida prévia, seguida por processamento por cromatografia em fase líquida de alta eficiência (CLAE). Foi observada variação das concentrações de N-amoniaco (LD a  $39,76 \text{ mg L}^{-1}$ ), de ortofosfato (LD a  $1,37 \text{ mg L}^{-1}$ ) e da concentração de cafeína (LD a  $9,36 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ). As maiores concentrações encontradas nas coletas C3, março de 2014 e C10, abril de 2017, períodos de estiagem. Destaque para a relação de diminuição das concentrações de Oxigênio Dissolvido (OD) e aumento de N-amoniaco a partir do ponto IG2D. Além de uma correlação significativa entre OD e cafeína ( $R=-5619$ ), mostrando a relação com presença de esgotos sanitários. O uso destes indicadores de contaminação hídrica reflete um instrumento para gestão de bacias hidrográficas no estudo de qualidade da água.

Palavras – chave: N-amoniaco. Ortofosfato. Contaminantes Emergentes. RMC. Recurso Hídrico.

### 2.1 INTRODUÇÃO

Os principais usos da água são: abastecimento (municipal e industrial); recreativo (natação, canoagem e estética); pesca (comerciais e desportivos), dessedentação de animais; irrigação e equilíbrio ecológico (THOMANN; MULLER, 1987). Dessa forma há necessidade de um limite de qualidade do recurso hídrico. Surgem assim ferramentas de controle e métodos de investigações necessárias para apoiar a tomada de decisões do uso deste recurso, uma vez que é de extrema importância para o equilíbrio do ser humano com o ambiente.



Dessa maneira, Souza et al. (2014) concluíram que a água deve ser utilizada pela sociedade para atender suas necessidades primárias, atividades agrícolas e industriais. Porém quando este uso é realizado de maneira desordenada, provoca alterações em sua qualidade e quantidade. A qualidade da água é de extrema importância quando se trata de seus principais usos, como abastecimento humano. Esta atividade vem sendo modificada em função de ações principalmente antrópicas, como causa primária a ocupação da bacia hidrográfica sem planejamento adequado.

O aumento populacional e a forte industrialização nas cidades colaboram para a contaminação da água. A falta de coleta ou tratamento de esgotos sanitários e de tratamento de efluentes industriais são as principais fontes de alteração da qualidade da água. Assim sendo pode-se medir o nível de poluição das águas, por meio de análises, as quais podem identificar impurezas na água por parâmetros definidos (REISNER; OLIVEIRA, 2015).

O real problema da escassez hídrica no Brasil se dá basicamente pela combinação do crescimento exagerado das demandas localizadas e de degradação da qualidade das águas. Essa condição é uma consequência do aumento desordenado dos processos de urbanização, industrialização e expansão agrícola, observada a partir da década de 1950. O crescimento demográfico brasileiro associado às mudanças no setor econômico do país refletiu de modo evidente sobre o uso de seus recursos hídricos no século 20 (SETTI; LIMA; PEREIRA, 2000).

A qualidade e quantidade das águas dos rios vêm sendo cada vez mais prejudicada pela ocupação desorganizada da bacia hidrográfica. Assim o crescimento demográfico e essa ocupação desordenada aumentam a demanda por água e provocam alterações de ordem física, química e biológica no recurso hídrico (SOUZA et al., 2014).

Esse crescimento populacional, juntamente com a evolução econômica e social, causam essas transformações através de intervenções diretas, como barragens, reservatórios e canais, e intervenções indiretas, como o uso inadequado do solo e da água, sendo causa da poluição pontual e não pontual. Como descreve Tucci (2008), o processo de crescimento do espaço urbano que vem acontecendo no Brasil, tem alguns problemas de infraestrutura relacionadas com a água em ambiente urbano, tendo como principais dificuldades: a falta de tratamento de esgotos sanitários; impermeabilização e canalização dos rios urbanos com aumento da vazão de cheia e sua frequência; aumento da carga de resíduos sólidos e da qualidade da

água pluvial sobre os rios próximos das áreas urbanas; e degradação da qualidade da água.

Estas interferências acarretam riscos ao abastecimento público em diversos cenários. Assim, a determinação da qualidade da água e verificação de sua vulnerabilidade pela atividade humana tornam-se importantes, dando ênfase na conservação de recursos hídricos, no que diz respeito ao seu gerenciamento, dentro do aspecto da análise da bacia hidrográfica e seus usos como um todo. Segundo Tundisi et al. (2008), o monitoramento da qualidade das águas em rios comparado com estudos de uso e ocupação de suas bacias hidrográficas é imprescindível para traçar estratégias de planejamento e gestão, a fim de projetar cenários futuros para a demanda crescente.

Alguns parâmetros de relevância para análise da qualidade da água devem ser levados em consideração, como o oxigênio dissolvido (OD). Sua presença é vital para seres aeróbios na água. A entrada de OD no ambiente aquático ocorre por meio da taxa de fotossíntese, transferência água-ar ou pela ação de aeradores mecânicos (EUBA NETO et al., 2012).

O OD na água depende das condições em que se encontra o meio. O efeito da turbulência, com a ação dos ventos, é essencial na dissolução, pois promove a oxigenação das camadas superiores. Rios turbulentos passam por processo de aeração e recomposição do oxigênio dissolvido na água e consequente autopurificação. A fotossíntese é outra importante fonte de OD na água, sendo restrita à zona eutrófica e ocorrendo durante o dia. Em relação a perda de OD em água, a respiração de plantas, animais e a atividade bacteriana de decomposição são fontes determinantes da perda de oxigênio dissolvido. Além disso, no caso da interface sedimento-água, ocorrem perdas de oxigênio, por atividade bacteriana ou por ressuspensão de sedimento e matéria orgânica (ESTEVES, 1998).

Outro parâmetro importante a ser analisado são as variações de fósforo. A alteração química na água relacionada com a presença de fósforo, pode ser associada à processos naturais (dissolução de rochas, carreamento de solo, decomposição de matéria orgânica) e a processos antropogênicos (lançamento de esgotos, detergentes, fertilizantes e pesticidas). O fósforo pode ser identificado na forma orgânica e inorgânica na água, mas a forma mais comum detectada são os fosfatos solúveis, qualificados em ortofosfatos, fosfatos orgânicos e fosfatos condensados. Os ortofosfatos são representados pelo ânion  $\text{PO}_4^{3-}$ , que combina com cátions formando

sais inorgânicos nas águas. A mais relevante fonte de fósforo em águas residuárias são os detergentes fosfatados, utilizados em grande escala em atividades domésticas (PARRON; MUNIZ; PEREIRA, 2011).

O fósforo está em águas naturais devido principalmente às descargas de esgotos sanitários. Efluentes industriais, como os de indústrias químicas em geral, conservas alimentícias, abatedouros, frigoríficos e laticínios, contém fósforo em quantidades demasiadas. Águas drenadas agrícolas e urbanas também podem contribuir com a presença excessiva de fósforo em águas naturais. Igualmente como o nitrogênio, o fósforo são os principais nutrientes para os processos biológicos, macro nutrientes, exigidos em grandes quantidades pelas células. Dessa maneira, quando esses nutrientes chegam em corpos d'água, seja por drenagem do solo ou por descarte inadequado de esgoto doméstico e industrial, pode levar ao processo de eutrofização das águas (CETESB, 2009).

No ambiente aquático o nitrogênio pode estar presente em diferentes formas, sendo elas o nitrogênio molecular, nitrogênio orgânico, nitrato, nitrito e nitrogênio amoniacal. O íon nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) geralmente ocorre em quantidades traços em águas superficiais, mas pode alcançar concentrações elevadas em águas subterrâneas. Essa forma é encontrada em esgotos domésticos, e em maiores concentrações em estações de tratamento biológico nitrificante. O acréscimo de nitrogênio se dá também por lixiviação de solos que carregam via fertilizantes para água. O íon nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) é um estado intermediário da oxidação do nitrogênio, que pode ocorrer tanto pela oxidação de amônio quanto pela redução de nitrato em estações de tratamento de esgoto. O nitrogênio amoniacal ( $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ ) ocorre em baixas concentrações em águas naturais pelo processo de degradação biológica da matéria orgânica. As altas concentrações de N-amoniacal, em águas superficiais, podem ser indicação de contaminação por esgoto bruto, efluentes industriais ou afluxo de fertilizantes (PARRON; MLUNIZ; PEREIRA, 2011).

A eutrofização do ambiente aquático é um dos problemas que altas concentrações destes nutrientes (fósforo e nitrogênio) podem provocar. Esse processo é entendido como o crescimento abundante de espécies de algas e vegetais na água à níveis prejudiciais a utilização normal e desejável do recurso hídrico (WETZEL, 2001).

Para definição de limites destes parâmetros que auxiliam na verificação da qualidade da água, na Resolução CONAMA n. 357 (2005) estão dispostos sobre a

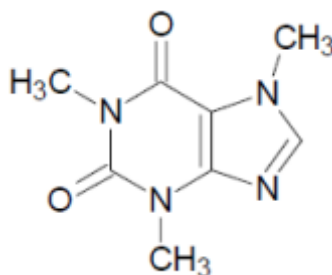
classificação de corpos d'água e diretrizes para o enquadramento segundo parâmetros definidos e seus padrões para devidos usos. Os corpos de água doce de classe 1 podem servir para abastecimento público com tratamento simplificado, enquanto que os de classe 2 necessitam de tratamento convencional e os de classe 3 necessitam de tratamento convencional a avançado, já corpos d'água de classe 4 não são destinados ao abastecimento. Nela também há indicações de pH (potencial hidrogeniônico) que auxiliam e limitam algumas concentrações de parâmetros de qualidade, como o nitrogênio amoniacal.

O pH indica se a água está com característica ácida, neutra ou básica. Ele pode ser resultado de fatores naturais ou antrópicos. Valores altos de pH, podem estar associado com a diminuição de o ácido carbônico na água (VON SPERLING, 1995). Parâmetros físicos como temperatura, cor, turbidez e odor que podem ser por sondas, auxiliam na verificação da qualidade de corpos hídricos em conjunto aos parâmetros químicos, além de características pontuais do local de coleta, como chuvas e localização, formando uma base teórica de dados para possível gestão de cenários melhores no futuro.

Outro composto utilizado como indicador de qualidade de água é a cafeína, muito consumida pelos humanos, seja em alimentos, bebidas ou fármacos, como na composição de remédios para o tratamento de tosses, gripes e dores de cabeça. Além disso é utilizada como estimulante cardíaco, cerebral e respiratório, e também contém efeito diurético. Dessa maneira tem-se utilizado a cafeína como indicador de contaminação nas águas (GONÇALVES, 2008).

A cafeína, (FIGURA 2.1) está inserida no grupo das xantinas, é um alcaloide farmacologicamente ativo e suas fontes alimentares básicas são o café; mate e guaraná. A cafeína é uma substância inodora e possui sabor amargo bastante característico (MONTEIRO; TRUGO, 2005). Alcaloides são composto orgânicos cíclicos que tem nitrogênio em estado de oxidação negativo e de distribuição limitada entre os seres vivos (MARQUES; LOPES, 2015).

FIGURA 2.1 FÓRMULA ESTRUTURAL PLANA DA CAFEÍNA.



FONTE: Alves, (2012).

A cafeína tem sido então analisada como traçador de atividades antrópicas, sugerindo a presença de outros contaminantes emergentes causadores de efeitos tóxicos (KELLER, 2015).

Analisando essas informações e preceitos, constata-se a importância de estudar e elaborar um banco de dados interpretados no que tange a qualidade da água, em relação a bacias hidrográficas de interesses econômicos diversos. Além de dar ênfase principalmente em rios que tem demanda de abastecimento público, como é o caso do rio Iguaçu, que percorre o Estado do Paraná e tem imperativa importância para a população. Isso justifica trabalhos relacionados com a qualidade do recurso hídrico, principalmente na região da bacia do Alto Iguaçu, a fim de criar documentos que auxiliem na tomada de decisões de ordem da conservação deste recurso importante para vida humana.

Dessa maneira definiu-se como objetivo deste capítulo, determinar e interpretar dados de parâmetros físicos e químicos em comparação com dados de cafeína no rio Iguaçu, nas regiões das bacias do Médio e Alto Iguaçu.

## 2.2 MATERIAIS E MÉTODOS

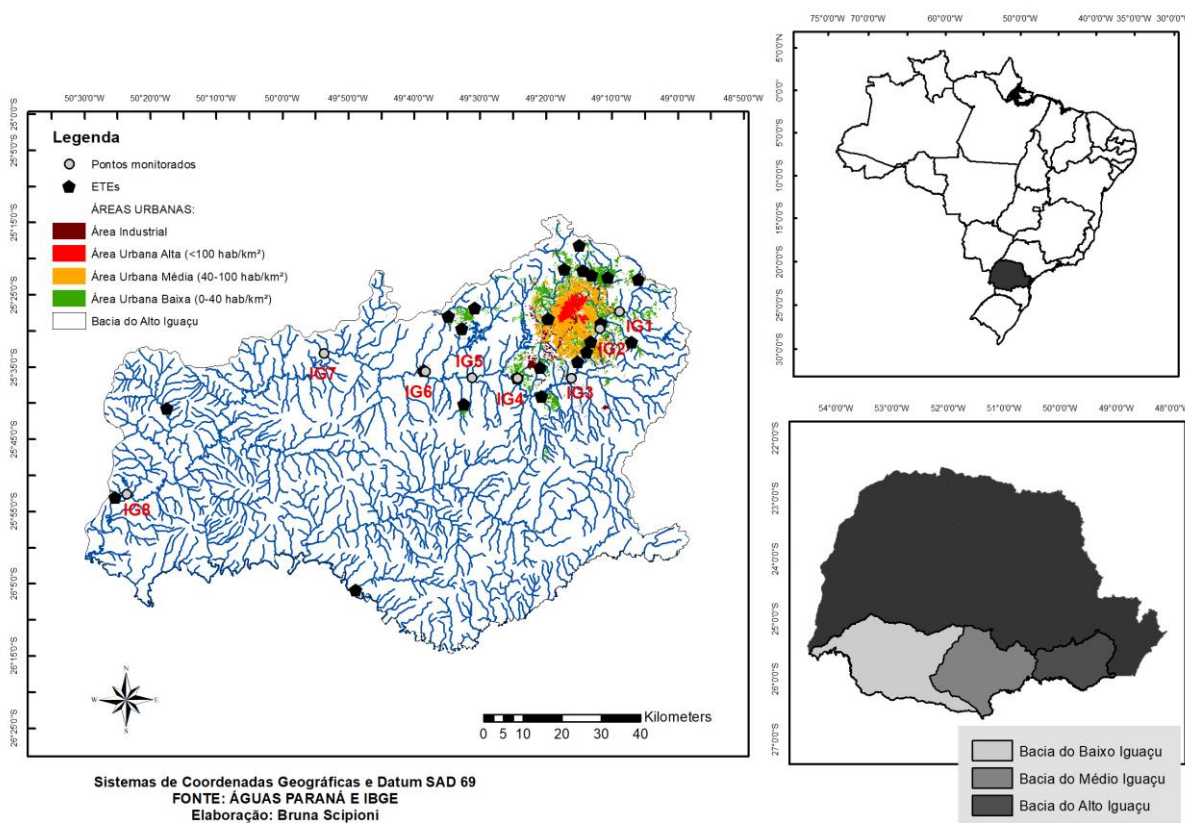
### 2.2.1 Área de estudo

Este estudo foi realizado no rio Iguaçu, que nasce pelos encontros dos rios, Iraí e Atuba, na parte leste do município de Curitiba, na divisa com o município de Pinhais, com percurso de 1320 km. Atravessa os três planaltos paranaenses até desaguar no rio Paraná. Seus principais rios contribuintes são: Iraí, Atuba, Passaúna, Barigui, Verde, Passa Dois, da Várzea, Chopin, Palmital, Cavernoso, Adelaide, Gonçalves Dias, Castro Alves, Ampére e Silva Jardim (SEMA, 2010).

Segundo dados do IPARDES (2013), a bacia que tem maior agrupamento de usuários e demanda a maior quantidade hídrica total é a bacia do Alto Iguaçu, com cerca de 23% do volume total demandado no Estado, sendo que destes, cerca de 90% da demanda de água de manancial superficial.

Analisando a importância da bacia do Alto Iguaçu, e da interferência que o rio Iguaçu vem acumulando ao longo da urbanização desta (CAPÍTULO 1), foram determinados 9 pontos iniciais de monitoramento (FIGURA 2.2).

FIGURA 2.2- MAPA DE LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS MONITORADOS NO RIO IGUAÇU, SUB-BACIA DO ALTO IGUAÇU, PARANÁ COM DESTAQUE PARA AS ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTO E PARA AS ÁREAS URBANAS.



FONTE: A autora (2018).

No ponto IG2, próximo à nascente há o encontro de dois importantes rios as margens do rio Iguaçu, sendo à margem direita, o rio Atuba, e a margem esquerda o rio Iraí. Conforme dados da Sanepar (2015), os rios receptores de estações de tratamento de esgoto da RMC são: Barigui, Atuba, Padilha, Belém e Iguaçu. O rio Atuba recebe em sua confluência com o rio Iguaçu a aporte da ETE Atuba Sul, rio este que tem classificação 4 da sua nascente até a foz. Dessa maneira determinou-se no IG2 dois pontos de monitoramento diferentes, um à margem direita (influência do rio

Atuba) e outro à margem esquerda (influência do Rio Iraí), com finalidade de averiguar esta influência (FERNANDES, 2014).

### 2.2.2 Métodos analíticos

De maneira geral as coletas de amostras foram realizadas entre os anos de 2014 a 2017. Na TABELA 2.1 constam as datas das coletas realizadas nos 9 pontos, ao longo do rio Iguaçu, nas regiões das bacias do Médio e Alto Iguaçu.

TABELA 2.1- COLETAS REALIZADAS E AS RESPECTIVAS DATAS.

<b>Coleta</b>	<b>Data</b>
C1	31/MARÇO/2014
C2	22/JULHO/2014
C3	13/OUTUBRO/2014
C4	02/MARÇO/2015
C5	01/JUNHO/2015
C6	30/NOVEMBRO/2015
C7	14/MARÇO/2016
C8	06/JUNHO/2016
C9	21/NOVEMBRO/2016
C10	03/ABRIL/2017

Os resultados das coletas de 1 a 8 foram fornecidos pelo projeto Integra já descrito no CAPÍTULO 1, com monitoramento de pontos no rio Iguaçu desde junho de 2005. A participação efetiva ocorreu através da realização das análises das coletas C9 (Novembro/2016) e C10 (Abril/2017). Os dados obtidos para as outras coletas desde 2014, quando iniciou-se as análises de contaminantes emergentes, tiveram a finalidade de dar base para discussão das interferências que vem acontecendo no rio Iguaçu.

As amostras de água do rio Iguaçu foram coletadas em garrafa de Van Dorn de 5 L, e armazenadas em frascos âmbar para análise de cafeína, e em garrafas PET (500 mL), para análise de nutrientes. Os recipientes foram armazenados em caixas térmicas a 4°C e levados a laboratório para imediata análise. As garrafas para coleta de nutrientes foram previamente descontaminadas em ácido clorídrico 5%. Os frascos âmbar foram lavados com detergente Extran, passando 3 minutos em ultrassom, posteriormente encaminhados a mufla.

### 2.2.2.1 Método analítico para determinação dos nutrientes

As análises foram realizadas no Laboratório de Estudos Avançados em Química Ambiental (LEAQUA) da UTFPR e Laboratório de Engenharia Ambiental Professor Francisco Borsari Neto (LABEAM) da UFPR.

Em campo, realizou-se as medições de parâmetros como Oxigênio Dissolvido, Temperatura e pH com uso de sondas multiparamétricas da marca Hanna, modelo HI9828.

Em laboratório foram realizadas análises de nitrogênio amoniacal, nitrito, nitrato, ortofosfato dissolvido e fósforo total. As análises foram realizadas no mesmo dia da coleta, após serem filtradas, em membrana de acetato de celulose 0,45 µm. As metodologias empregadas foram as descritas no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005) e resumidas na TABELA 2.2.

TABELA 2.2 ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS REALIZADAS NAS AMOSTRAS DE ÁGUA COLETADAS.

Parâmetros	Metodologia	Faixa de Trabalho
Nitrogênio amoniacal (N-NH <sub>4</sub> )	4500-NH <sub>3</sub> Fenato/azul de Indo fenol	10 – 2000 µg NH <sub>3</sub> L <sup>-1</sup>
Nitrito(N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	4500-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> B. Método colorimétrico/ Método da sulfanilamida/n-1-naftil	5 – 1000 µg NO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>
Nitrato(N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	4500-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> D. Método da redução por Cd	0,01 - 1,0 mg NO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup>
Ortofosfato(P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )	4500-P E. Método do ácido ascórbico	
Fósforo total	Digestão alcalina/ácido ascórbico	5 – 1500 µg L <sup>-1</sup>

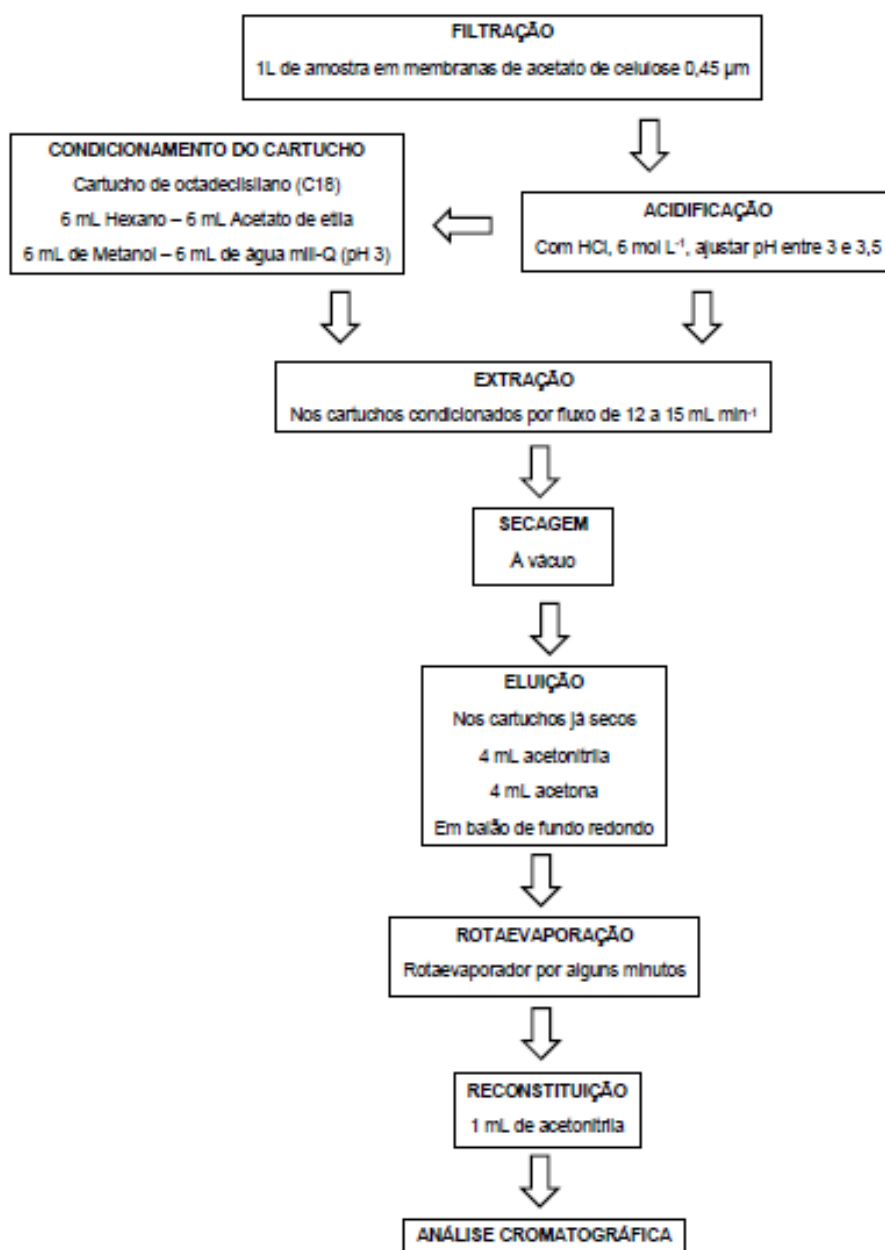
### 2.2.2.2 Método analítico para extração e quantificação da cafeína

Para a análise da concentração de cafeína empregou-se a extração em fase sólida (EFS), em inglês SPE (*solid phase extraction*). Nesta etapa foi realizado também um isolamento, pré-concentração do analito e separação do composto de interesse, de acordo com fluxograma (FIGURA 2.3), que constam as etapas da extração.

A preparação da amostra foi realizada a partir do método desenvolvido por Ide (2014) e detectada por cromatografia em fase líquida de alta eficiência (CLAE), modelo 1260 da Agilent, com detector com arranjo de fotodiodos, modelo 1260 da Agilent, bomba quaternária de 600 bar, equipado com uma coluna de octadecilsilano (*Eclipse Plus C18*) com 5 µm de diâmetro de poro, 250 mm de comprimento e 4,6 mm de diâmetro interno.



FIGURA 2.3 - FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA CROMATOGRAFIA.



FONTE: A autora (2017).

Utilizou-se eluição isocrática com composição da fase móvel 1:1 entre solução ácida pH 3,5 e acetonitrila. O comprimento de onda monitorado para a cafeína foi de 273 nm.

### 2.2.3 Precipitação e Vazão

Foram obtidos dados de precipitações diárias dos anos de 2014 a 2017, das regiões dos pontos coletados a partir de dados do Simepar (Sistema Meteorológico do Paraná), referentes aos dados de precipitação de 5 estações pluviométricas no decorrer do percurso, englobando as regiões de cada ponto coletado, como descrito na (TABELA 2.3).

TABELA 2.3 - ESTAÇÕES PLUVIOMÉTRICAS DE CADA REGIÃO.

Nome da estação	Número da estação	Pontos representados
Curitiba	25264916	IG1-IG5
Lapa	25474946	IG6
Porto Amazonas	2549106	IG7
São Mateus do Sul	2550009	IG8
União da Vitória	2651078	IG9

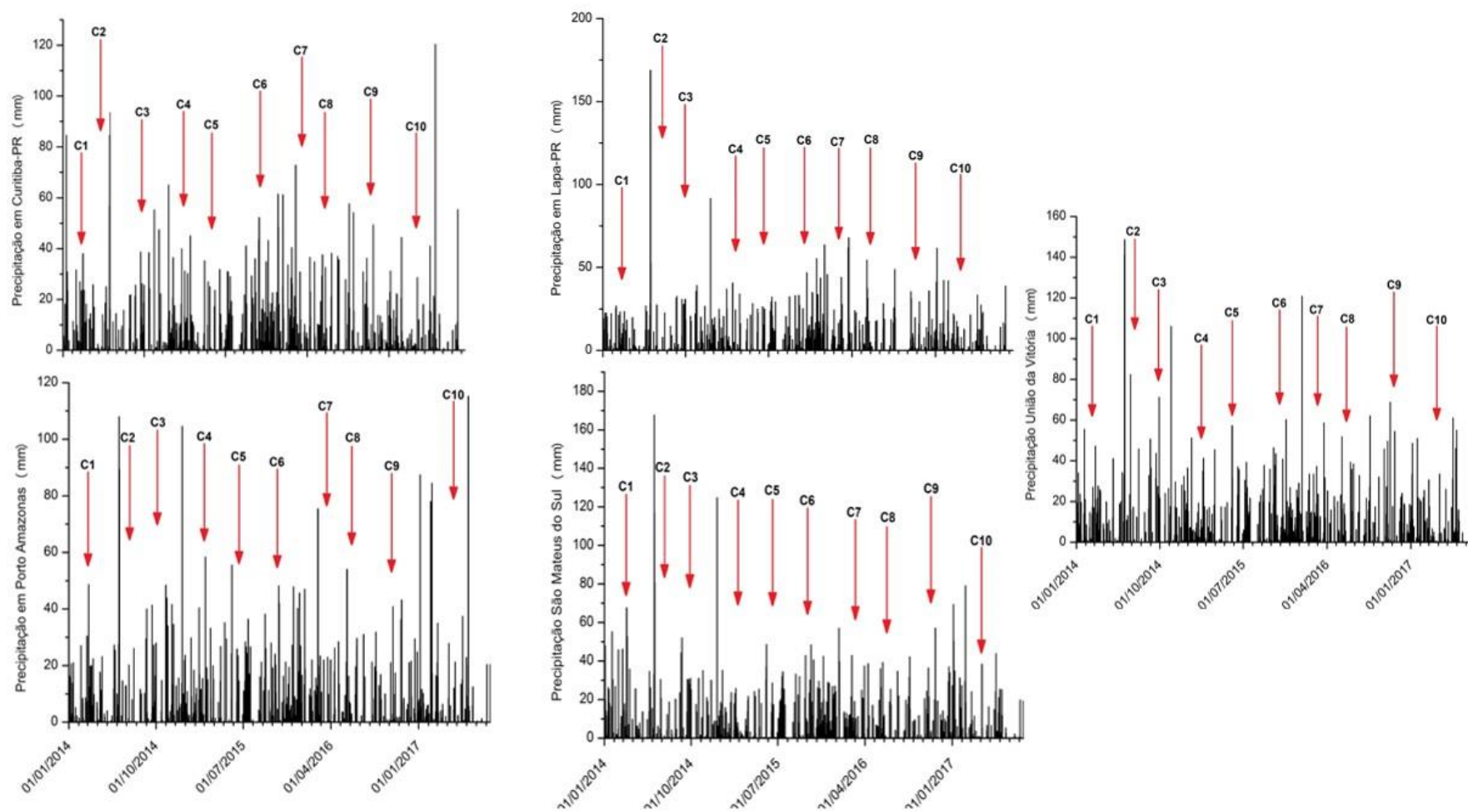
FONTE: SIMEPAR, 2017.

Para auxílio da discussão dos resultados em relação as datas das coletas obteve-se através de dados do Simepar (2017) a precipitação em milímetros ocorrida nos anos de 2014 a 2017. Com finalidade de definir as coletas datadas em épocas de estiagem ou de cheias (FIGURA 2.4).

Para melhor visualização da precipitação ao longo dos pontos monitorados e em cada data de coleta (TABELA 2.4), com os valores acumulados da precipitação em cada amostragem, somando-se 5 dias anteriores a data da coleta.

Existem duas maneiras de caracterizar o recurso hídrico, sendo uma em relação a sua quantidade e outra a sua qualidade, e estas estão intimamente interligadas. A diluição, transporte e dissolução de substâncias maléficas ou benéficas aos seres da cadeia alimentar, mostra que a quantidade de água interfere na qualidade (BRAGA et al., 2005). Dessa maneira, tem-se as vazões tomadas ao longo do período coletado, calculadas em campo e fornecidas pelo projeto Integra, (FIGURA 2.5) como forma de melhor entender as concentrações determinadas e seus comportamentos ao longo dos pontos.

FIGURA 2.4 - GRÁFICOS DAS PRECIPITAÇÕES DE 2014 A 2017 NOS PONTOS DE MONITORAMENTO DO RIO IGUAÇU EM 5 ESTAÇÕES PLUVIOMÉTRICAS DO SIMEPAR.



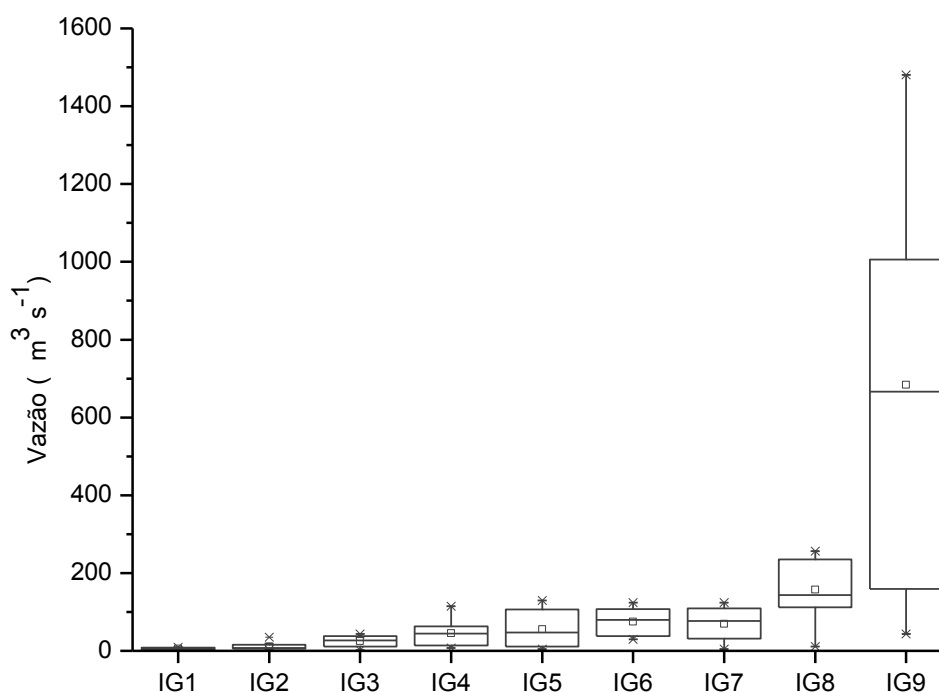
FONTE: SIMEPAR (2017).

TABELA 2.4– VALORES DE PRECIPITAÇÃO EM MILÍMETROS ACUMULADA DOS 5 DIAS ANTERIORES A COLETA EM CADA PONTO MONITORADO DO RIO IGUAÇU, BACIA DO ALTO IGUAÇU, PARANÁ, BRASIL.

Data de coleta	IG1 - IG5 (RMC)	IG6 - BALSA NOVA	IG7 - PORTO AMAZONAS	IG8 - S.MATEUS DO SUL	IG9 - UNIÃO DA V.
C1 (31/03/2014)	13,20	7,80	12,20	10,80	12,40
C2 (22/03/2014)	17,80	8,20	8,00	16,20	24,40
C3 (13/07/2014)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C4 (02/03/2015)	9,40	3,40	5,00	15,80	20,80
C5 (01/06/2015)	23,60	22,60	57,00	48,60	31,60
C6 (30/11/2015)	30,00	21,80	12,40	23,60	46,40
C7 (14/03/2016)	21,40	0,00	22,40	13,00	24,80
C8 (06/06/2016)	43,20	10,20	13,00	14,20	5,40
C9 (21/11/2016)	6,80	3,80	8,60	19,20	3,00
C10 (03/04/2017)	5,40	2,40	0,00	0,40	0,20

FONTE: SIMEPAR (2017).

FIGURA 2.5 - VAZÕES MÉDIAS OBSERVADAS, CONSIDERANDO TODAS AS COLETAS, PARA CADA PONTO AMOSTRADO NO RIO IGUAÇU, BACIA DO ALTO E MÉDIO IGUAÇU.



FONTE: FERNANDES; AZEVEDO; PORTO (2014).

Sabendo da importância da quantidade em relação à qualidade, tem-se que as vazões nos últimos pontos de coleta são maiores, onde também há menos áreas urbanas, fatores que favorecem a determinação de possíveis concentrações menores dos poluentes.

Os dados além disso, foram processados pelo software STATISTICA, para correlações e teste ANOVA com finalidade de auxiliar nas discussões dos resultados,

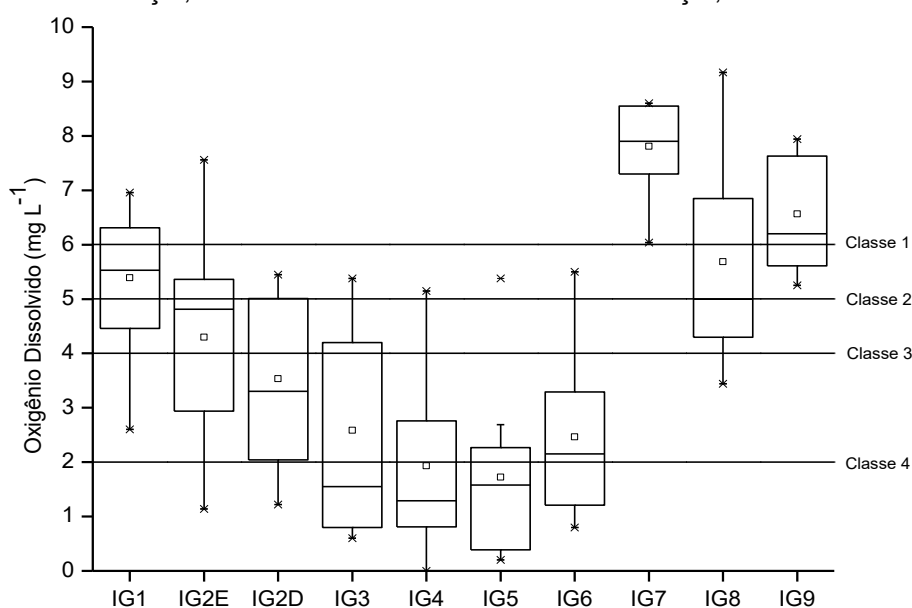
os dados e tabelas das correlações e distribuição normal encontram-se no APÊNDICE 2.

## 2.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A quantidade de oxigênio dissolvido interfere nos processos que ocorrem no meio, sendo observada variação da concentração do OD nos pontos amostrados (FIGURA 2.6). Verificou-se diminuição da concentração ao longo dos pontos IG2 a IG5, que pode estar relacionada com a interferência antrópica, seguida de decomposição de compostos lábeis, no qual é utilizado o oxigênio em seus processos.

A concentração de oxigênio dissolvido na água depende da interação de diversos processos que tendem a aumentar ou diminuir sua concentração. A produção fotossintética e a reaeração atmosférica colaboram para o aumento da concentração de oxigênio na água, enquanto que o consumo de oxigênio para decomposição da matéria orgânica e a respiração realizada pelo ecossistema aquático proveem a diminuição da quantidade de oxigênio dissolvido na água (JANZEN; SCHULZ; LAMON, 2008).

FIGURA 2.6 - CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO NOS PONTOS DE COLETA NO RIO IGUAÇU, NA REGIÃO DA BACIA DO ALTO IGUAÇU, PARANÁ.



Nota: Limites de OD para classes dos rios, Classe 1: 6 mg L<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub>; Classe 2: 5 mg L<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub>; Classe 3: 4 mg L<sup>-1</sup>; Classe 4: 3 mg L<sup>-1</sup>.

FONTE: A autora (2017).

Notou-se aumento geral da concentração de oxigênio dissolvido a partir do ponto IG6, podendo ser explicado pelo já ocorrido processo de degradação aeróbica seguida de uma possível autorecuperação do ambiente, observando o aumento do OD pela aeração no decorrer do rio.

A portaria CONAMA n. 357 (2005) estabelece limites de alguns parâmetros para classificação e enquadramento de recursos hídricos. As concentrações de oxigênio dissolvido são classificadas na ordem de 5 mg L<sup>-1</sup> O<sub>2</sub> para corpos d'água classe 2; 4 mg L<sup>-1</sup> O<sub>2</sub> para classe 3 e 2 mg L<sup>-1</sup> O<sub>2</sub> para classe 4. Considerando estes limites, os pontos IG1, IG7, IG8 e IG9 estão de acordo com a classe 2 da norma. Já os demais pontos, de qualidade inferior, podem ser considerados classe 3 e 4, dependendo da época da coleta.

Segundo Ide (2014), as concentrações de OD, nos rios Atuba e Belém são baixas, sendo inferiores a 5,83 mg L<sup>-1</sup>, para pontos no rio Atuba, nos meses de novembro de 2012, fevereiro de 2013 e setembro de 2013. Para pontos no rio Belém, as concentrações são menores que 5,15 mg L<sup>-1</sup>, nos mesmos meses do ano. Estes rios que se localizam próximos aos pontos IG2D e IG3, respectivamente, podem justificar os valores de OD diminuindo.

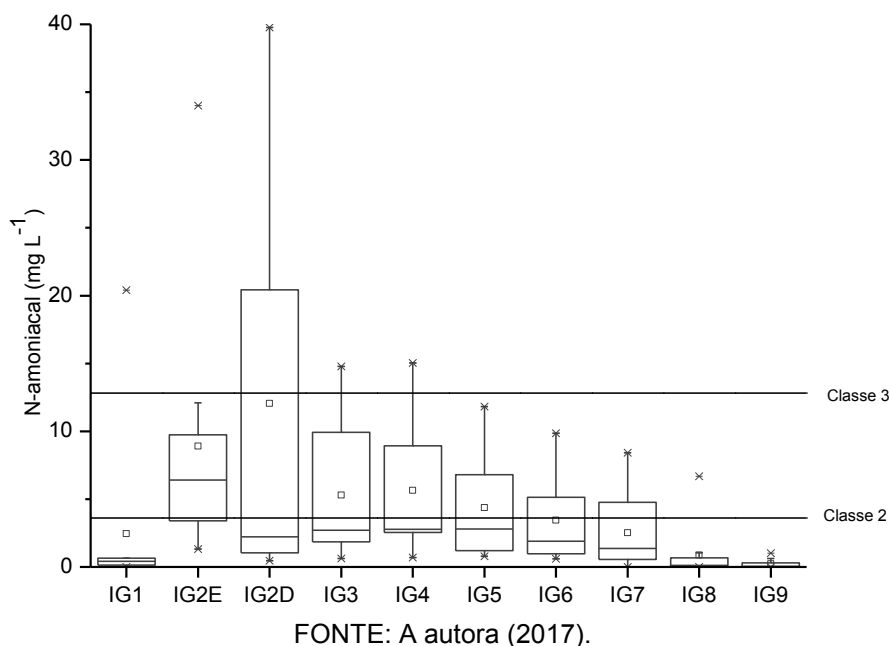
As concentrações de OD apresentaram diferenças significativas de acordo com a análise estatística ANOVA, *oneway* (teste *Tukey*) para os pontos IG1 e IG2 em relação aos demais pontos. No IG1 e IG2 foram os pontos que apresentarem as menores concentrações de OD. Assim como os pontos IG7, IG8 e IG9 mostraram diferença significativa de acordo com o mesmo teste estatístico, por apresentarem maiores valores de concentração de OD. Estes resultados confirmam a interferência causadas pela área urbana densa localizada na Região Metropolitana de Curitiba. Já os valores dos pontos IG7 até IG9 por situarem-se em áreas menos urbanizadas, apresentam menor influência de esgotos sanitários.

Como mencionado, concentrações de nitrogênio amoniacal (N-NH<sub>3</sub> e N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), podem indicar poluição por ações antropogênicas. Na FIGURA 2.7 constam as variações das concentrações de N-amoniacal ao longo do percurso do rio Iguaçu. Shanafield et al. (2010) indicaram que altas concentrações de N-amoniacal tem origem em fontes externas de nitrogênio, como de esgotos sanitários, resíduos de animais e efluentes industriais.

Considerando a localização dos pontos de coleta ao longo do rio, os pontos IG2E e IG2D já começam a sofrer alterações em sua qualidade devido ao cenário de

ocupação do solo. Pode-se relacionar essa mudança de uso do solo com os pontos de maiores concentrações de nitrogênio amoniacal, como notado na (FIGURA 2.7), onde as concentrações aumentam nos pontos em áreas mais ocupadas, como nas áreas urbanas e industriais, diminuindo a concentração ao longo do percurso.

FIGURA 2.7 - CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIAICAL NOS PONTOS DE COLETA NO RIO IGUAÇU, NA REGIÃO DA BACIA DO ALTO IGUAÇU, PARANÁ.

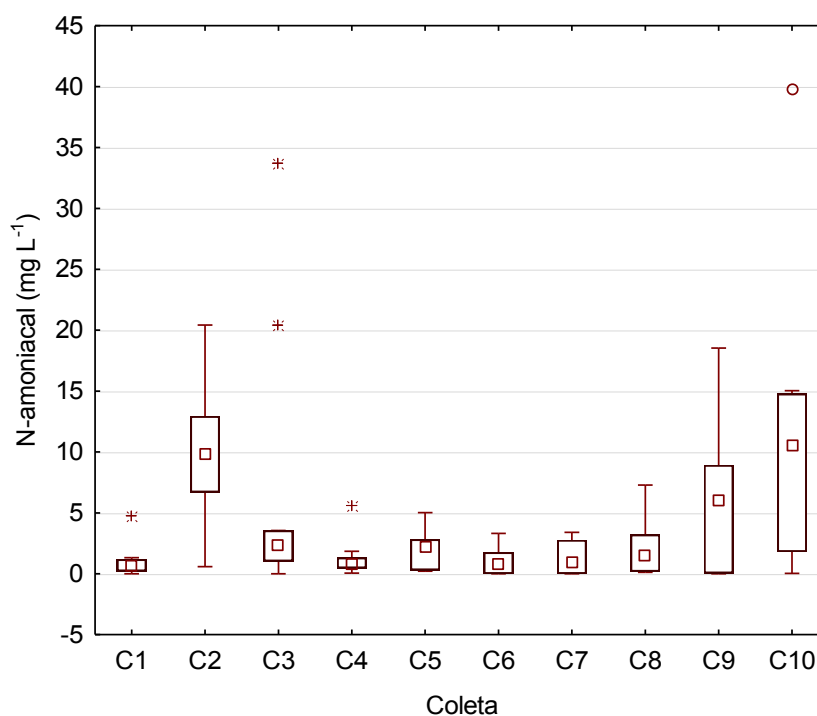


Pela Portaria do CONAMA N° 357/2005, que através dos valores de pH delimitam valores da concentração de N-amoniaco em que se enquadra os rios, observou-se valores acima da classe 3. Como neste caso o pH, em geral ao longo dos pontos, teve valores entre 6,5 e 7,5, que para classe 2, tem limite de 3,7 mg L<sup>-1</sup> e para classe 3 de 13,3 mg L<sup>-1</sup>. Nota-se que algumas concentrações, principalmente nos pontos IG2D e IG2E, passam do limite de enquadramento da classe 3, em algumas coletas. Foi observado que as concentrações se aproximaram mais dos limites referidos pela resolução, principalmente, nos pontos IG5, IG6, IG7, IG8 e IG9, localizados em regiões com menos influência antrópica.

Kramer et al. (2015) e Machado et al. (2014) encontraram valores de nitrogênio amoniacal para os pontos IG1 e IG2, em estudos realizados em 2011 e 2009, com média de 13,39 mg L<sup>-1</sup> para os pontos IG1 e IG2 em 2011 e concentrações entre 0,44 - 5,34 mg L<sup>-1</sup> para o ponto IG1, 1,18 - 17,85 mg L<sup>-1</sup> para o ponto IG2, em 2009. Nesta pesquisa, para os anos de 2014, obteve-se valores máximos de

nitrogênio amoniacal, detectado na coleta 10, ponto IG2D (39,76 mg L<sup>-1</sup>, em abril de 2017) (FIGURA 2.8). Na coleta 10 a precipitação foi próxima a 5 mm (TABELA 2.4) um dos fatores relacionados a esta alta concentração obtida, sendo observadas também menores vazões em alguns pontos (FIGURA 2.5).

FIGURA 2.8 – CONCENTRAÇÃO DE N-AMONICAL NO DECORRER DAS DATAS DE COLETA PARA O RIO IGUAÇU, ALTO E MÉDIO IGUAÇU.



Nota: C1(MAR/2014); C2(JUN/2014); C3(OUT/2014); C4 (MAR/2015); C5 (JUN/2015); C6 (NOV/2015); C7(MAR/2016); C8(JUN/2016); C9(NOV/2016); C10(ABR/2017).

FONTE: A autora (2018).

Na coleta 3 (outubro de 2014), ocorreu precipitação nula (TABELA 2.4). Foi observada diferença significativa, pela análise estatística ANOVA, *oneway* (teste de *Tukey*), em relação à coleta C1 de março de 2014 (0,03089), C4 de março de 2015 (0,03846), C6 novembro de 2015 (0,03360) e C7 de março de 2016 (0,04020) mostrando a expressiva importância desta coleta realizada em período de estiagem, onde as concentrações foram maiores. As demais coletas não apresentaram diferença significativa para os outros compostos.

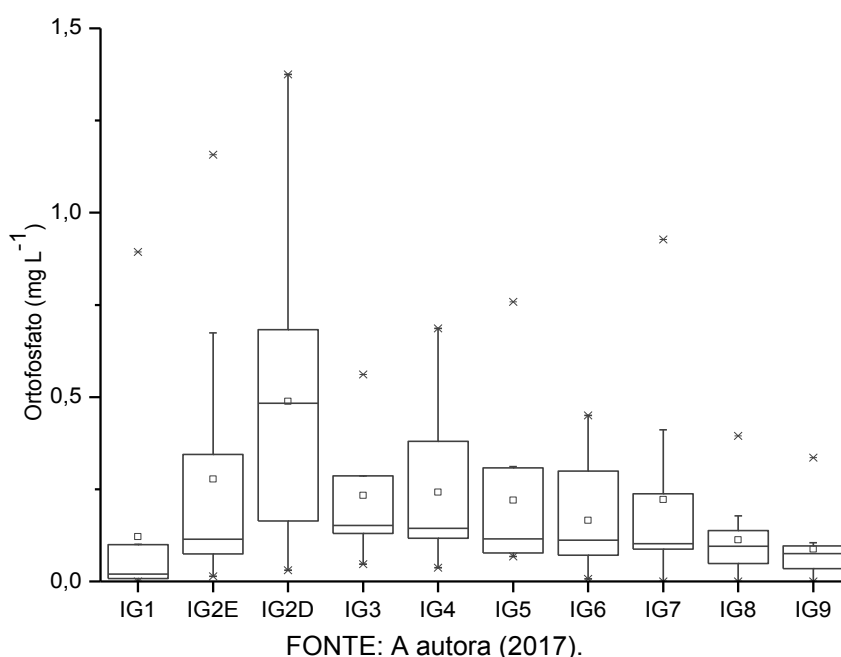
As concentrações do fósforo na forma solúvel (ortofosfato) encontradas no rio Iguaçu (FIGURA 2.9) podem provocar alterações no meio aquático, levando a possíveis eutrofizações não naturais. Dessa maneira, as variações nas concentrações de ortofosfato corroboram a influência antrópica na região, onde foi possível observar variações que se assemelham ao comportamento do N-amoniacal, principalmente



pela característica de aumento de concentração no ponto IG2D, como já mencionado, pela influência do rio Atuba.

O ortofosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), também é considerado um parâmetro que pode ser usado como indicativo de interferência antrópica. Conforme Tundisi et al. (2008) o fósforo pode ser fator limitante quando se trata do processo de eutrofização em ecossistemas aquáticos. Ainda, segundo estes autores, o fósforo é relativamente raro em sistemas naturais e essencial para o crescimento do fitoplâncton.

FIGURA 2.9 - CONCENTRAÇÃO DE ORTOFOSFATO NOS PONTOS DE COLETA NO RIO IGUAÇU, NA REGIÃO DA BACIA DO ALTO IGUAÇU, PARANÁ.

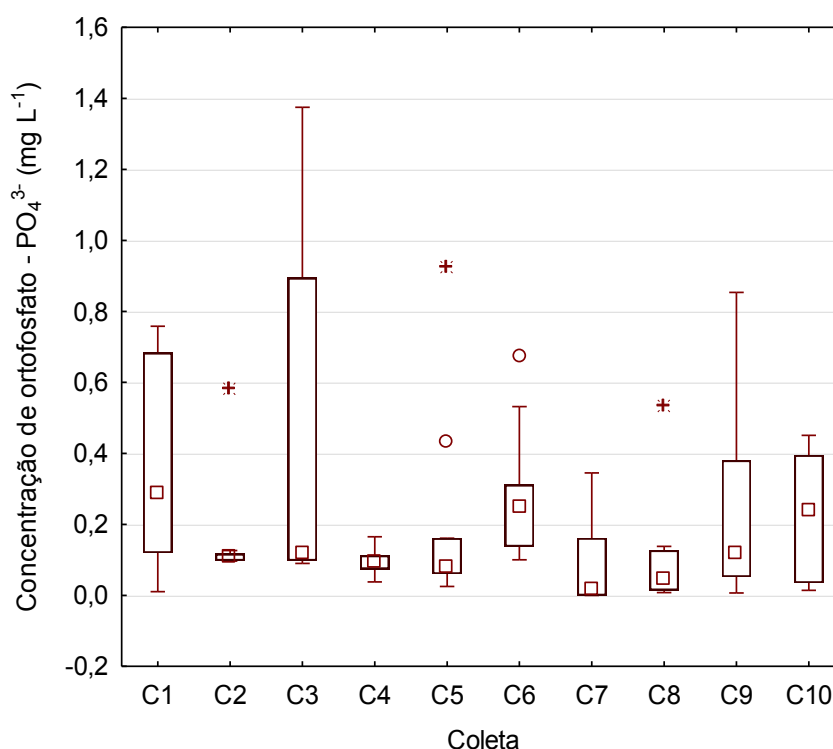


Kramer et al. (2015) encontraram valores médios de concentração de  $\text{P-PO}_4^{3-}$  de  $0,77 \text{ mg L}^{-1}$  em 4 amostragens em 2011, corroborando com os valores obtidos neste estudo. Analogamente ao N-amoniaco, o ortofosfato teve concentração máxima no ponto IG2D, com valor de  $1,37 \text{ mg L}^{-1}$ , verificada na terceira coleta (C3), em outubro de 2014 (FIGURA 2.10), que pode estar relacionado ao período de estiagem que ocorreu próximo a coleta (TABELA 2.4).

Conforme Marques, Oliveira e Machado (2003), em resultados de amostragens em rios, verificou-se que o íon amônio ( $\text{NH}_4^+$ ), tem após um pico de concentração, diminuição lenta à jusante, que pode ser justificada pelos processos de decomposição que compõem o ciclo do nitrogênio. Assim como verificado nos pontos amostrados no rio Iguaçu, que tem picos de concentração tanto de N-amoniaco, quanto de ortofosfato, seguidos de diminuição ao longo do rio. Em verificação com

concentrações de OD (FIGURA 2.6), há diminuição da concentração no mesmo ponto onde ocorreu o pico dos nutrientes, seguida de um aumento do valor nos pontos em que ocorreu diminuição destes nutrientes.

FIGURA 2.10 – CONCENTRAÇÃO DE ORTOFOSFATO NO DECORRER DAS DATAS DAS COLETAS PARA O RIO IGUAÇU, ALTO E MÉDIO IGUAÇU.



Nota: C1(MAR/2014); C2(JUN/2014); C3(OUT/2014); C4 (MAR/2015); C5 (JUN/2015); C6 (NOV/2015); C7(MAR/2016); C8(JUN/2016); C9(OUT/2016); C10(ABR/2017).

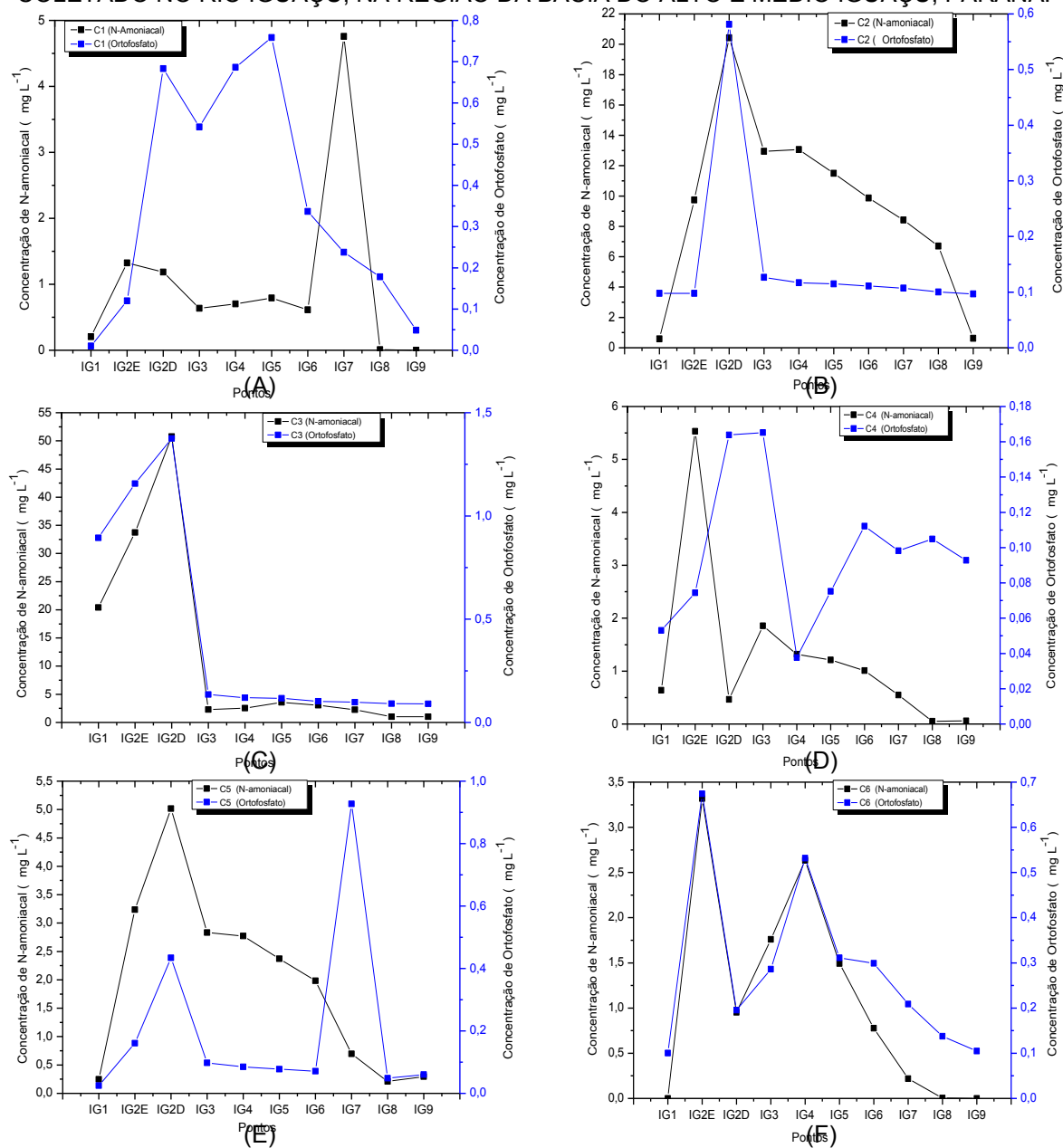
FONTE: A autora (2018).

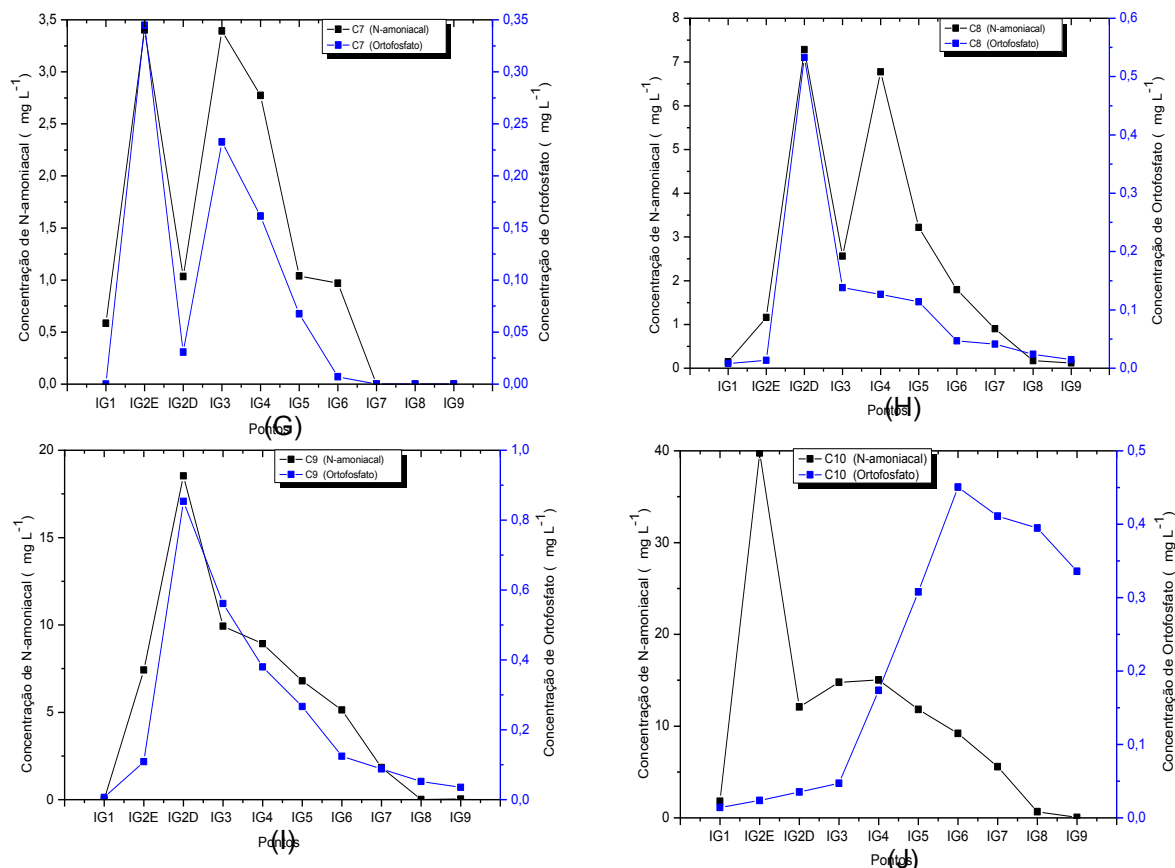
Dessa forma, o ambiente aquático pode ser melhor analisado quando em conjunto, devido a alguns comportamentos parecidos em relação a picos de concentração. Com a FIGURA 2.11, verificou-se, de maneira conjunta, as concentrações de N-amoniaco e ortofosfato. Foi observada, de maneira geral, tendência no comportamento dos compostos amostrados, com diminuição das concentrações ao longos dos pontos IG5 ao IG9, provável devido a menor entrada (menor influência urbana), autodepuração natural do rio e da diluição.

Para as variações das concentrações de N-amoniaco e de ortofosfato na mesma coleta observou-se mesma tendência para as coletas 2 (JUL/2014), 3 (OUT/2014), 6 (NOV/2015), 7 (MAR/2016) e 9 (NOV/2016), com aumento a partir do ponto IG2, e diminuição a partir do ponto IG5. Já nas coletas 1 (MAR/2014), 4

(MAR/2015), 5 (JUN/2015), 8 (JUN/2016) e 10 (ABR/2017), tem-se um comportamento atípico para as regiões com picos de concentração.

FIGURA 2.11 - CONCENTRAÇÃO DE N-AMONÍACAL E DE ORTOFOSFATO EM CADA PONTO COLETADO NO RIO IGUAÇU, NA REGIÃO DA BACIA DO ALTO E MÉDIO IGUAÇU, PARANÁ.





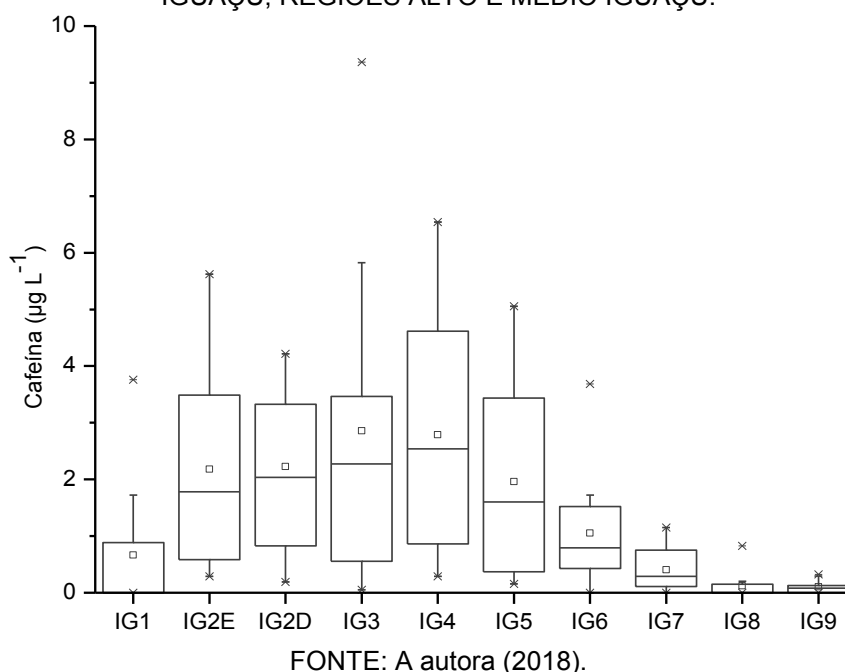
Nota: (A) COLETA 1 EM MARÇO DE 2014; (B) COLETA 2 EM JULHO DE 2014; (C) COLETA 3 EM OUTUBRO DE 2014; (D) COLETA 4 EM MARÇO DE 2015; (E) COLETA 5 JUNHO DE 2015; (F) COLETA 6 EM NOVEMBRO DE 2015; (G) COLETA 7 EM MARÇO DE 2016; (H) COLETA 8 EM JUNHO DE 2016; (I) COLETA 9 EM NOVEMBRO DE 2016 E (J) COLETA 3 DE ABRIL DE 2017.  
FONTE: A autora (2017).

Em resposta a esses comportamentos, o N-amoniaco e o ortofosfato apresentaram correlações entre si ( $R=0,6713$ ), demonstrando que, provavelmente, estes contaminantes foram provenientes de mesma fonte.

Para confrontar valores das concentrações de parâmetros de qualidade dispõe-se de outro composto que é considerado traçador antrópico, a cafeína (FIGURA 2.12). A cafeína teve 82% de detecção no total das amostras, mostrando sua influência como indicador de esgotos sanitários, já que é consumida em grande escala e exclusivamente pelo homem. Segundo Peeler, Opsahl e Chanton (2006), a cafeína detectada em fluxos de rios e seus tributários é proveniente de descarga de estações de tratamento de efluentes ou de fontes clandestinas de esgoto sanitário. Ainda relatam uma relação entre as concentrações de N-amoniaco e cafeína, pois onde há um aumento de concentração de N-amoniaco foi também observado aumento de concentração de cafeína.

A cafeína teve seus dados processados pelo teste de estatística ANOVA, *oneway* (teste *Tukey*), o qual encontrou diferenças significativas para os pontos IG3 e IG4 em relação aos outros pontos, indicando que nestes pontos ocorre acúmulo de esgotos sanitários, interferência relacionada às ETES, conforme apresentado nas figuras do CAPÍTULO 1.

FIGURA 2.12 – CONCENTRAÇÃO DE CAFEÍNA AO LONGO DOS PONTOS DE COLETA NO RIO IGUAÇU, REGIÕES ALTO E MÉDIO IGUAÇU.



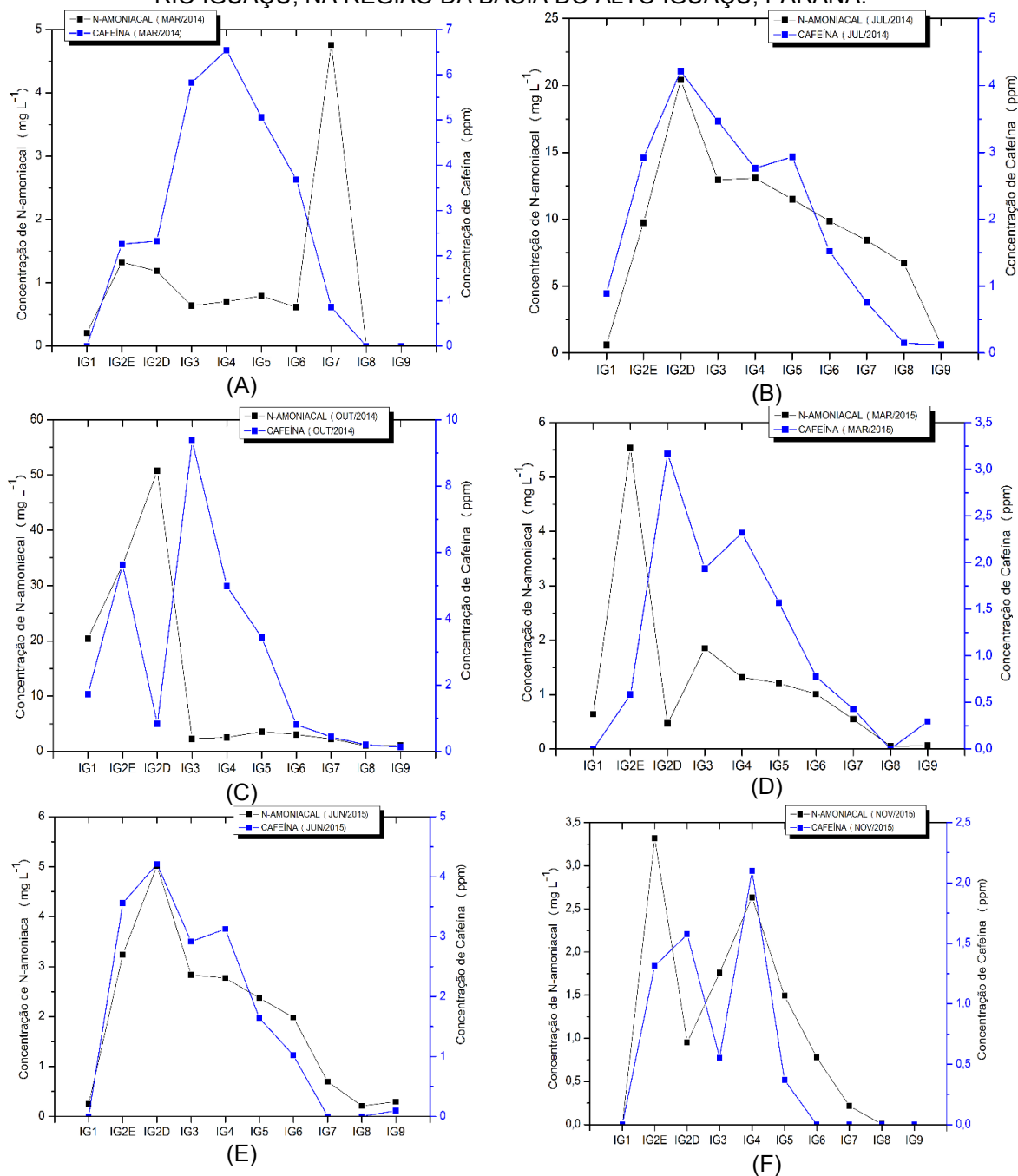
Além disso, a cafeína mostrou em testes estatísticos correlação com as concentrações de oxigênio dissolvido (OD), comprovando a relação com a entrada de efluente doméstico, confirmada com a correlação entre cafeína e OD ( $R = -0,5619$ ). Cafeína que indica contaminação de fonte antrópica, assim quando a concentração de cafeína aumenta a de OD diminui.

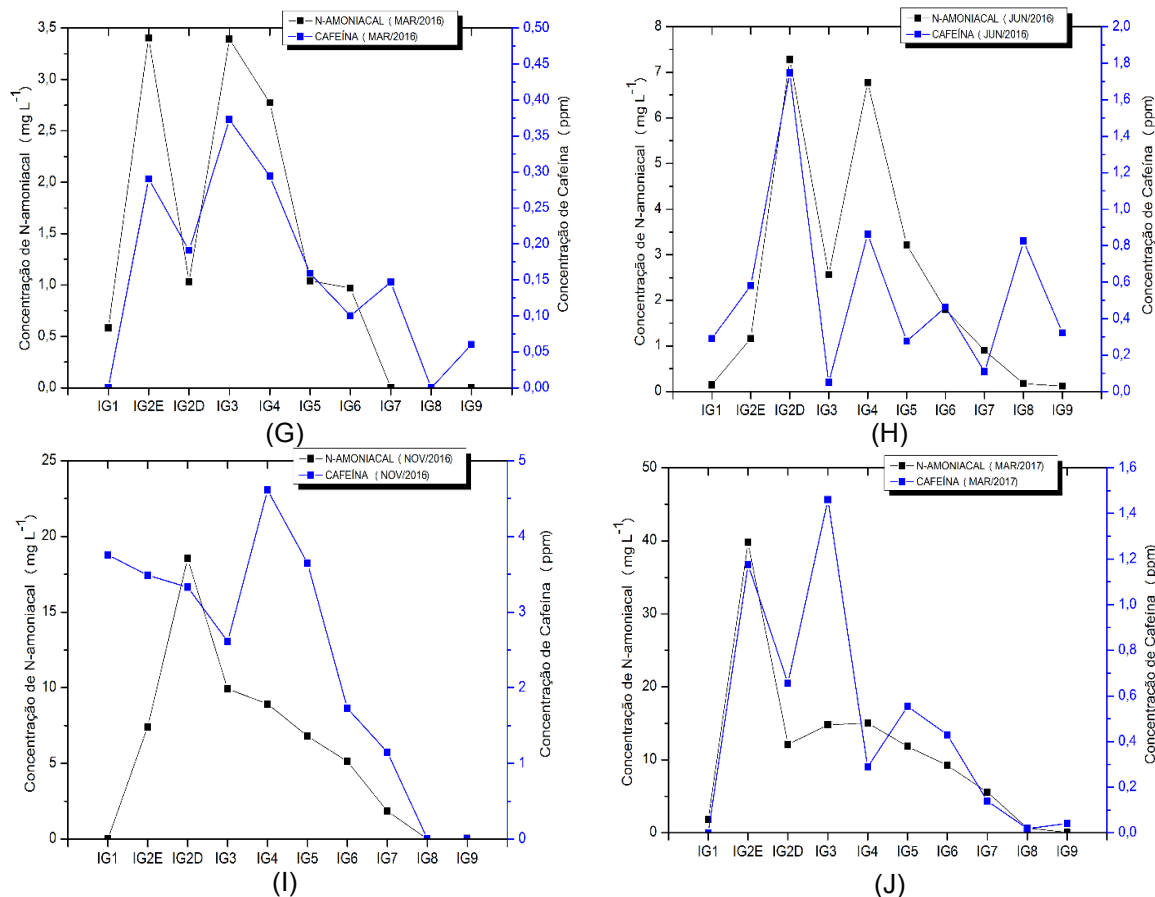
Estes resultados estatísticos demonstram relação com a FIGURA 2.13, que confronta valores de cafeína e N-amoniaco em cada coleta amostrada, verificando o comportamentos dos compostos, com concentrações que aumentam a partir do ponto IG2.

Foi observado aumento das concentrações de nitrogênio amoniacal e cafeína, a partir do ponto IG2D, principalmente nas coletas C2 (JUL/2014), C3 (OUT/2014), C4 (MAR/2015), C5 (JUN/2015), C6 (NOV/2015), e C9 (NOV/2016) e C10 (MAR/2017). Estes compostos sendo utilizados como indicadores de qualidade, demonstram que o

rio vai melhorando sua qualidade ao longo do seu percurso, provavelmente, por auto depuração e/ou aumento da vazão gradativamente a partir do ponto IG3.

FIGURA 2.13 - CONCENTRAÇÃO DE N-AMONÍACAL E DE CAFEÍNA PARA CADA PONTO COLETADO, NAS COLETAS C1 A C10, RESPECTIVAMENTE, NOS ANOS DE 2014 A 2017\*, NO RIO IGUAÇU, NA REGIÃO DA BACIA DO ALTO IGUAÇU, PARANÁ.





Nota: (A. COLETA 1 EM MARÇO DE 2014; B. COLETA 2 EM JULHO DE 2014; C. COLETA 3 EM OUTUBRO DE 2014; D. COLETA 4 EM MARÇO DE 2015; E. COLETA 5 JUNHO DE 2015; F. COLETA 6 EM NOVEMBRO DE 2015; G. COLETA 7 EM MARÇO DE 2016; H. COLETA 8 EM JUNHO DE 2016; COLETA 9 EM NOVEMBRO DE 2016 E I. COLETA 10 DE ABRIL DE 2017).

Segundo estudo de Ide (2014) as concentrações de cafeína tem valores significativos em pontos nos rio Atuba e Belém, chegando à valores de  $22,32 \mu\text{g L}^{-1}$ , para rio Atuba e  $59,81 \mu\text{g L}^{-1}$ , para o rio Belém, no mês de novembro de 2012. Sabendo que esses rios são afluentes do rio Iguaçu, e que podem interferir nos pontos IG2 (margem direita), pelo rio Atuba e IG3, pelo rio Belém, pode-se associar maiores concentrações de cafeína nesses pontos por possíveis contribuições destes rios.

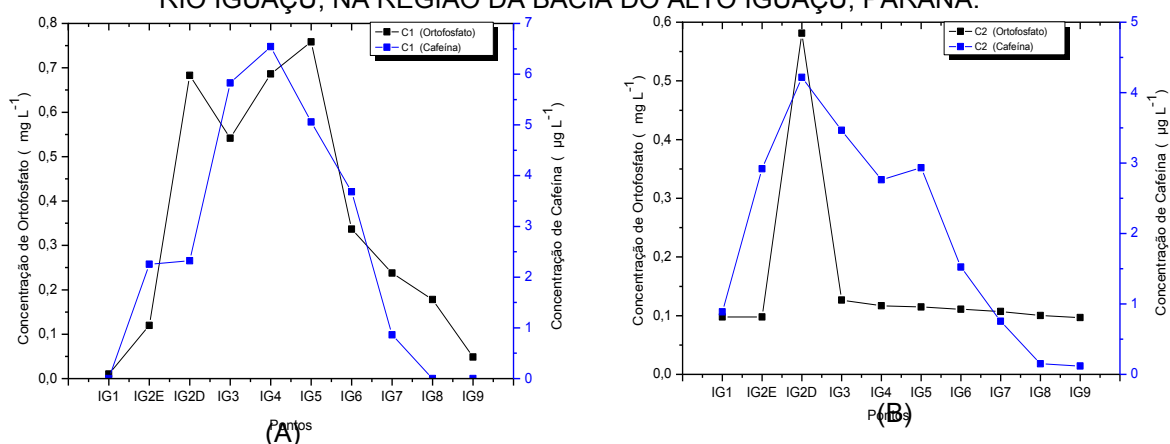
Os contaminantes emergentes são substâncias orgânicas sintéticos ou naturais contidas em diversos bens de consumo, que acabam chegando ao meio aquático devido ao lançamento e descarte de esgotos sanitários com ou sem tratamento prévio (IDE et al., 2013). Assim a concentração de cafeína, foi observada juntamente com N-amoniacal, ortofosfato e DBO como parâmetros característicos de esgotos sanitários em rios, indicando influência antrópica.

A cafeína é um composto detectado em bebidas como café, chá, chocolates, refrigerantes, algumas bebidas alcoólicas, alimentos e ainda medicamentos, como

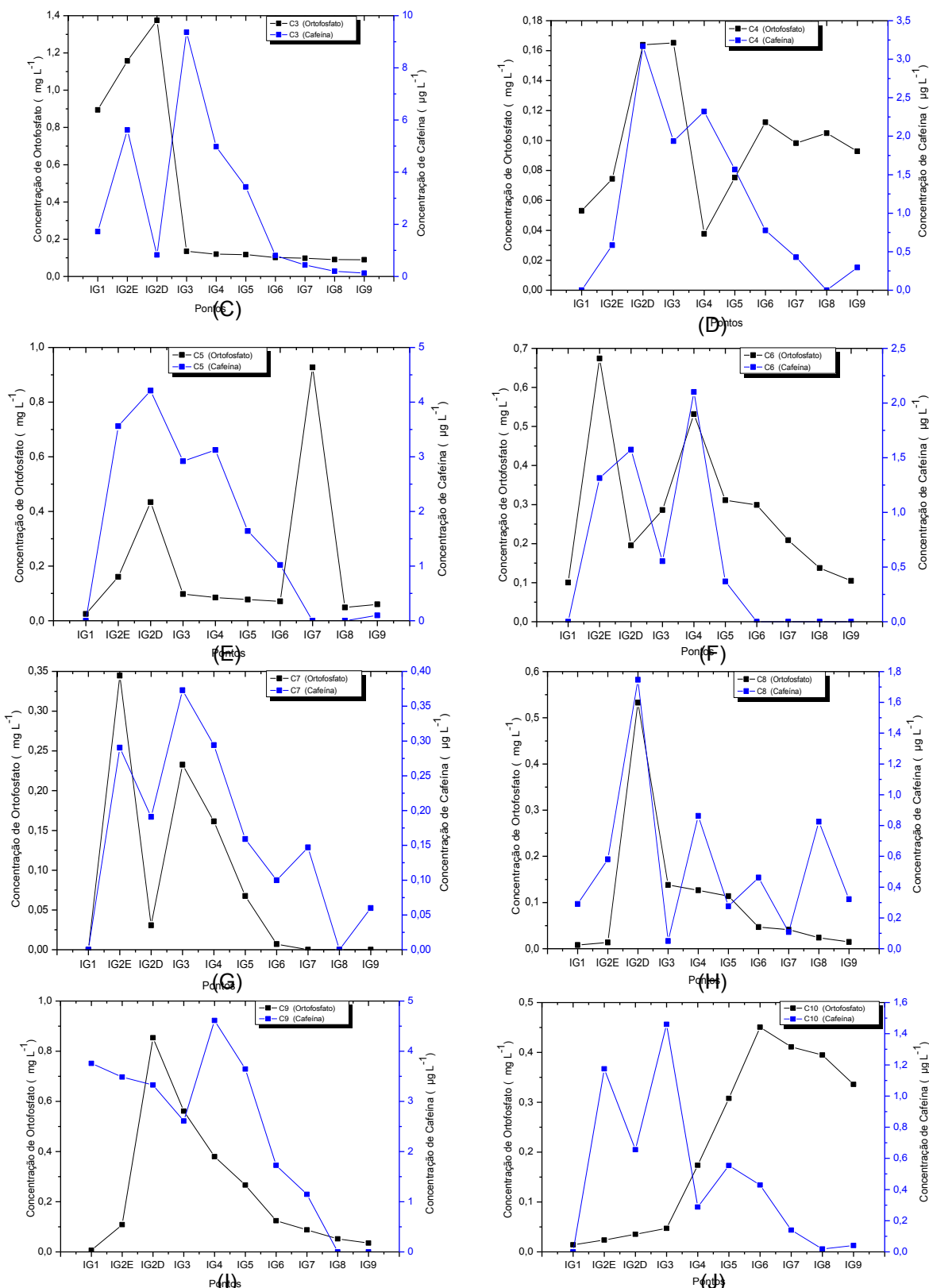
analgésicos. Mesmo o consumo diário sendo elevado, a maior parte é metabolizada pelo organismo humano e somente de 3 a 10% de cafeína são excretados na urina. Além disso, uma certa quantidade suplementar de cafeína pode ser colocada no ambiente através da lavagem de utensílios domésticos. A detecção de cafeína em águas superficiais ou subterrâneas é prova inquestionável da mistura com águas contaminadas por esgoto, pois a cafeína não é consumida por animais e nem está presente em fertilizantes. Apesar de não ser tóxica, sua presença em água para consumo humano sugere que outras substâncias químicas ou microrganismos patogênicos danosos à saúde humana podem estar presentes. Por isso o uso de cafeína como indicador de contaminação tem validade, em substituição a outros indicadores como *Escherichia coli* (TUBBS; FREIRE; YOSHINAGA, 2004).

Também foi realizada a comparação das concentrações de ortofosfato e cafeína (FIGURA 2.14), a fim de tornar visível o comportamento desses indicadores de qualidade da água e confirmar possíveis causas. Assim ratifica-se, pelas variações, que existe influência antrópica, principalmente nos primeiros pontos amostrados de esgoto sanitário, que contribuem com o aumento da concentração dos compostos até o ponto IG4. A diminuição da concentração se dá pelos processos que o rio realiza, de decomposição pela ação de bactérias e de oxigênio, explicando a autodepuração do rio.

FIGURA 2.14 - CONCENTRAÇÃO DE ORTOFOSFATO E DE CAFEÍNA PARA CADA PONTO COLETADO, NAS COLETAS C1 A C10, RESPECTIVAMENTE, NOS ANOS DE 2014 A 2017, NO RIO IGUAÇU, NA REGIÃO DA BACIA DO ALTO IGUAÇU, PARANÁ.







Nota: A. COLETA 1 EM MARÇO DE 2014; B. COLETA 2 EM JULHO DE 2014; C. COLETA 3 EM OUTUBRO DE 2014; D. COLETA 4 EM MARÇO DE 2015; E. COLETA 5 JUNHO DE 2015; F. COLETA 6 EM NOVEMBRO DE 2015; G. COLETA 7 EM MARÇO DE 2016; H. COLETA 8 EM JUNHO DE 2016; COLETA 9 EM NOVEMBRO DE 2016 E I. COLETA 3 DE ABRIL DE 2017.  
 FONTE: A autora (2017).

## 2.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente estudo traz resultados que confirmam interferência antropogênica na região mais urbanizada. Em geral as concentrações de nutrientes e cafeína demonstram comportamento semelhante. Já que as maiores concentrações destes poluentes foram encontradas nos mesmos pontos (IG2D a IG5), que abrangem as áreas da RMC, logo após a nascente.

Com frequência de cafeína de 82% em todas as coletas, além de uma correlação negativa com Oxigênio Dissolvido de  $R=-0,5619$ , indicando a relação de aumento de cafeína e diminuição do OD. Nitrogênio amoniacal e ortofosfato apresentaram correlação significativa ( $R=0,6713$ ) entre suas concentrações, mostrando a relação destes compostos com contaminação por esgotos sanitários de mesma origem.

A tendência geral dos três indicadores é de menores concentração após a área urbanizada, dos pontos IG1 e IG6 a IG9, que podem ser justificadas pela localização próximo (IG1) a nascente e em áreas com menor incidência de aglomerados urbanos, além de o rio aumentar sua largura e vazão nestes pontos, podendo refletir em diluição e autodepuração deste (IG6 a IG9).

Em períodos de estiagem, como verificado nas coletas C3 (OUT/2014), C9 (NOV/2016) e C10 (ABR/2017), a precipitação acumulada, nos últimos 5 dias antes da coleta, foi próxima de 5 mm. A C3 teve precipitação nula, mostrando valores de concentrações maiores em praticamente todos os indicadores analisados. Dessa maneira tem-se que a precipitação e a vazão interferiram na qualidade do recurso.

A utilização destes compostos como indicadores de contaminação em corpos hídricos demonstrou-se uma ferramenta de auxílio em estudos de qualidade da água. Principalmente referente ao contaminante emergente cafeína, que é de uso exclusivo humano, podendo ser diretamente relacionado com contaminação antrópica.

Dessa maneira, a preocupação com quantidade e qualidade deste recurso tem aumentado à medida que o ocorre crescimento das áreas urbanas. O monitoramento deste rio é de extrema relevância, levando em consideração que grande parte da população do estado se beneficia deste recurso.

### **3 ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO DE FÁRMACOS E HORMÔNIOS SEXUAIS FEMININOS AO LONGO DO RIO IGUAÇU, NA REGIÃO DA BACIA DO MÉDIO E ALTO IGUAÇU.**

#### **RESUMO**

O monitoramento dos ambientes aquáticos através da concentração de fármacos vem adquirindo maior atenção devido ao fato de muitas dessas substâncias serem frequentemente encontradas em efluentes sanitários e industriais e em águas superficiais. Além disso estes compostos em sua maioria são de uso exclusivo humano, podendo ser diretamente relacionado a contaminação antrópica. O objetivo deste estudo foi de analisar as concentrações de produtos farmacêuticos e hormônios sexuais femininos (HSFs) no rio Iguaçu, nas bacias do Alto e Médio Iguaçu, localizadas no estado do Paraná. Os fármacos analisados neste estudo foram: Ácido Acetilsalicílico (AAS), Ácido Salicílico (AS), Cetoprofeno, Naproxeno, Paracetamol, Diclofenaco e Ibuprofeno. Além disso, foram discutidos também as concentrações de alguns HSFs, sendo eles: Estradiol, Etinilestradiol e Estrogênio. A área de estudo é de grande importância para o estado, visto que abrange a região Metropolitana de Curitiba (RMC), que traz interferência aos rios próximos ao longo de seu crescimento urbano e industrial. Para análise dos compostos foi realizada extração em fase sólida (EFS) e após análise em cromatografia em fase líquida de alta eficiência, onde os compostos passam por coluna octadecilsilano que determina a identidade da substância pelo tempo de detenção. Os resultados para fármacos procederam de maneira semelhante para pontos com maiores valores, a partir do ponto IG2D, em São José dos Pinhais. Os produtos farmacêuticos com maior frequência de detecção foram o paracetamol (41%) seguido do ibuprofeno (30%), sendo as maiores concentrações no ponto IG3 para AAS ( $5,20 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e ibuprofeno ( $4,20 \mu\text{g L}^{-1}$ ) na coleta 3, em outubro de 2014. Assim como o comportamento dos hormônios (HSF's), apresentou concentrações baixas, nos pontos IG1 e IG9 e frequências para Etinilestradiol (26% de detecção) e Estrona (17%).

Palavras-chave: Paraná. Contaminantes Emergentes. Ibuprofeno. Disruptores endócrinos.

#### **3.1 INTRODUÇÃO**

A importância da saúde ambiental é uma questão pertinente, considerando que algumas substâncias ainda tem suas interações com o ambiente desconhecidas. Neste contexto encontram-se os contaminantes emergentes ou contaminantes emergentes de interesse, que não estão oficialmente em fiscalização, mas vem mostrando efeitos potenciais adversos. São eles pesticidas, fármacos, hormônios, nanomateriais, produtos de higiene pessoal e de limpeza, plastificantes, dentre outros.

Quando expostos a esses compostos, tanto os seres humanos, como os micro-organismos e animais podem apresentar sequelas. A exposição se dá por duas formas diferentes: eventos isolados em altas doses com efeitos imediatos (agudos); ou eventos contínuos, de baixa dose, com efeitos observados apenas após longos períodos de exposição (crônicos) (INCTAA, 2014).

O monitoramento de fármacos no ambiente vem adquirindo maior atenção devido ao fato de muitas dessas substâncias serem frequentemente encontradas, em baixas concentrações, em efluentes de Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs) e em águas naturais. Porém, mesmo em baixas doses a exposição constante dos seres vivos à essas substâncias e a pouca informação ainda a respeito de seus riscos, destacam um cuidado especial ao estudá-las, tanto em relação a suas interações quanto a sua presença ou não em ambientes naturais (GOULART, 2017).

Os fármacos são produzidos para manter suas propriedades químicas o suficiente para servir de um propósito terapêutico. Contudo, cerca de 50% a 90% de uma dosagem do fármaco é excretada sem alterações e resiste ao ambiente. A utilização sem moderação de antibióticos, por exemplo, pode acarretar problemas ambientais, como: contaminação dos recursos hídricos e resistência de alguns micro-organismos à presença destes fármacos, devido a frequentes mudanças no seu material genético (BILA; DEZOTTI, 2003).

Produtos farmacêuticos tem sido encontrados em águas residuárias de alguns países (TERNES, 1998; GOMEZ et al., 2007; VIENO et al., 2007; MIEGE et al., 2009; SUAREZ et al., 2012; AYDIN; TALINI, 2013; TEWARI et al., 2013; BLAIR et al., 2013). Os fármacos e compostos desreguladores endócrinos, que são representados pelos hormônios, são contaminantes de preocupação emergentes e vem sendo encontrados em ambientes naturais com recorrência, sendo sua toxicidade ainda não muito entendida traz a preocupação do risco que essas substancias podem trazer para os seres vivos, destacam-se o diclofenaco e etinilestradiol já monitorados pela União Europeia segundo Álvarez-Muñoz et al. (2015). Estes compostos sendo de uso exclusivo humano, pode ser utilizado como indicador de contaminação antrópica, seu estudo é de extrema importância principalmente em regiões extremamente urbanizadas.

Os contaminantes emergentes a serem analisados neste capítulo são os fármacos: ácido acetilsalicílico, ácido salicílico, cetoprofeno, naproxeno, paracetamol,

diclofenaco, ibuprofeno e os hormônios sexuais femininos (HSF): estradiol, etinilestradiol e estrogênio.

### 3.1.1 Produtos Farmacêuticos

O ácido acetilsalicílico (AAS) é considerado o analgésico, antipirético e anti-inflamatório mais largamente consumido pelo homem, com consumo de toneladas por ano. Devido essa disponibilidade, aumentam-se riscos pelo mau uso e de toxicidade. Abrangendo duas classes de fármacos: os ésteres do ácido salicílico obtidos por grupo carboxila e os ésteres de salicilato adquiridos de ácidos orgânicos. O ácido acetilsalicílico, como exemplo, é um éster do ácido acético (TECHIO; BELO, 2012).

Concentrações de AAS tem sido encontradas em corpos d'água, e a presença deste fármaco como também de outros tem sido atribuída, principalmente, ao descarte de esgoto bruto e tratado de ETEs e, em épocas de estiagem estes compostos são encontrados em maiores concentrações, o que também justifica sua importância como indicadores (SODRÉ, et. al., 2007).

Além do AAS, tem-se o ácido salicílico, o AS, que é largamente utilizado como agente de terapia externa, queratolítico, em tratamentos dermatológicos, sendo um dos princípios ativos empregados em formulações esfoliantes que tem por finalidade produzir lesão controlada na pele, para remoção de rugas, verrugas, calos e acnes. Além disso pode ser utilizado no tratamento de infecções fúngicas superficiais (SÁ, 2006).

Segundo You et al. (2015), foi obtida uma significativa correlação entre cafeína e ácido salicílico, podendo indicar a mesma fonte, como extravasamento de estações de tratamento de esgoto, destacando o grau de relação com influências antropogênicas no ambiente, uma vez que a cafeína é considerada um traçador antrópico pelo uso exclusivo humano.

Cetoprofeno é recomendado como anti-inflamatório no tratamento de dores advindas de ações reumáticas, traumatismos e dores em geral. É derivado do ácido propiônico, com um grupo carboxílico separado de núcleo aromático e por átomo de carbono (MIZUKAWA, 2016).

O naproxeno é administrado para tratar dor inflamatória de intensidade moderada a severa, sendo eficaz, para o uso clínico em patologias reumáticas, periarticulares, odontológicas e músculo-esqueléticas, como bursites, tendinites e

distensões. A nomenclatura do naproxeno é ácido (2S) -2-(6-metóxi-2-naftil) propanóico, sendo encontrado com pó cristalino quase branco, com sabor amargo e inodoro, quase insolúvel em água (CUENCA, 2013).

Ibuprofeno, cetoprofeno e naproxeno, analgésicos e anti-inflamatórios, são compostos que tem sido encontrados em águas superficiais, pois são parcialmente eliminados em estações de tratamento de esgoto. Sendo o Ibuprofeno tem maior taxa de eliminação de 75-90% entre os anti-inflamatórios estudados (TIXIER et al., 2003).

Paracetamol é um analgésico-antitérmico derivado do p-aminofenol tem como efeito antipirético e analgésico e pequena ação anti-inflamatória. Medicamento de venda acessível, na forma de cápsulas, drágeas ou comprimidos e também como gotas, xarope, efervescentes e pastilhas. Por esse livre acesso e o desconhecimento da população sobre seus efeitos nocivos, tem aumentado consideravelmente o número de intoxicações por esse fármaco (LOPES; MATHEUS, 2012).

O paracetamol é um dos analgésicos mais comuns e utilizados no mundo. A presença deste tipo de fármaco no ambiente representa riscos ainda pouco conhecidos no Brasil, pois existem poucas normas que regularizam sua presença em amostras de águas subterrâneas e superficiais, que dificulta delimitar valores limites admissíveis e garantidos de resíduos de fármacos (VICENTE, 2011).

Anti-inflamatórios não esteróides (AINES), como paracetamol pode ser encontrado na ordem de  $\text{mg L}^{-1}$  em águas superficiais, águas de consumo humano, e de estações de tratamento de águas residuais, sendo um dos compostos mais frequentemente encontrados em ambientes aquáticos. Muitos estudos realizados na Europa, Canadá e Estados Unidos da América, na última década demonstraram que os compostos farmacêuticos mais encontrados em águas residuárias, rios e até mesmo em água potável são os AINES. Isto se deve, provavelmente, por serem amplamente utilizados em tratamentos de dores moderadas, crônicas e de doenças reumáticas (RODRIGUES, 2010).

O Diclofenaco, pode ser classificado como um fármaco classe 2, que são os fármacos com alta permeabilidade, mas com solubilidade em meio aquoso insuficiente para dissolver a dose inteira no trato gastrointestinal. É um AINE, da classe do ácido fenilacético, amplamente receitado no tratamento de doenças inflamatórias, artrite reumatóide e osteoartrite (AGUIAR, 2009).

A ocorrência desses compostos em matrizes ambientais brasileiras, esgoto bruto e tratado, águas superficiais e subterrâneas, é semelhante ou de concentração

superiores que em relatos de estudos pelo mundo. Principalmente os anti-inflamatórios, Diclofenaco e Ibuprofeno, são encontrados em maiores concentrações quando comparadas com concentrações de literatura internacional, pois tem comercialização alta e prevalência ambiental (AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013). Assim sendo é relevante a inserção destes compostos como indicadores de interferência antrópica.

Ibuprofeno, denominado ácido  $\alpha$ -metil-4-(2-metilpropil) benzoacético, é derivado do ácido propiônico, é comercializado em todo mundo, consumido por milhões de pessoas. Apresenta-se em pó cristalino branco, com odor característico, e quase insolúvel em água, pode se apresentar em diversas formas farmacêuticas, como cápsulas, comprimidos, suspensão oral, supositórios, granulados, creme ou gel tópico. Pode ser receitado para tratamento de alívio de febre, dores leves e moderadas, dores de cabeça, cólicas menstruais, dor de dente, dores musculares e articulares, dores de garganta e alguns sintomas conexos a gripes e resfriados (COLAÇO, 2013).

Segundo Ashton, Hilton e Thomas (2004), o ibuprofeno e o diclofenaco foram os fármacos encontrados em maiores frequência em ETES e em águas superficiais no Reino Unido.

Analisando a maioria dos fármacos relacionados, sendo eles anti-inflamatórios (ibuprofeno, naproxeno, diclofenaco e cetoprofeno), são possíveis causadores de riscos ecológicos em espécies representativas da cadeia alimentar, em exposições de alta concentração, com efeitos imediatos (agudos). Além de outros compostos que podem ter seu efeito crônico, por exposição em baixas concentrações, porém com continuidade (HERNANDO et al., 2006). Torna-se necessário uma maior atenção desses compostos, já que não existem muitos programas oficiais que delimitam concentrações limites, havendo assim um maior risco de seus efeitos ainda não conhecidos e adversos. Suas características (TABELA 3.1) químicas relacionadas à concentração em água podem auxiliar no entendimento das interações pela presença ou não dos contaminantes.

Alguns medicamentos são consumidos em maiores quantidades por serem distribuídos pelos programas do Ministério da Saúde. A Secretaria de Ciência, Tecnologia e Insumos Estratégicos (BRASIL, 2017), em seus anexos, apresenta a Relação Nacional de Medicamentos do Componente Básico da Assistência Farmacêutica, citando fármacos distribuídos, tais como: Ácido Acetilsalicílico (AAS)

(100 mg, em comprimidos); Ibuprofeno (200, 300, 600 mg, em comprimidos e 50 mg mL<sup>-1</sup>, em solução oral) e paracetamol (500, em comprimidos e 200 mg mL<sup>-1</sup>, em solução oral). Já o naproxeno (250 e 500 mg, em comprimidos) é distribuído de maneira especializada. Além disso, consta também a distribuição básica de um hormônio associado, o etinilestradiol (0,03 mg), constando no presente estudo.

TABELA 3.1 - CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DOS FÁRMACOS.

Nome (CAS*)	Fórmula Química	Peso molecular (g mol <sup>-1</sup> )	Ponto de fusão (°C)	Coefficiente de partição (log <sub>K<sub>ow</sub></sub> )	Constante de dissipação (pKa)
Ácido acetilsalicílico (50-78-2)	C <sub>9</sub> -H <sub>8</sub> -O <sub>4</sub>	180,16	135	1,19	3,49
Ácido salicílico (69-72-7)	C <sub>7</sub> -H <sub>6</sub> -O <sub>3</sub>	138,12	159	2,26	2,98
Cetoprofeno (22071-15-4)	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	254,28	94	4,45	3,12
Naproxeno (22204-53-1)	C <sub>14</sub> -H <sub>14</sub> -O <sub>3</sub>	230,26	155	3,18	4,15
Paracetamol (103-90-2)	C <sub>8</sub> -H <sub>9</sub> -N-O <sub>2</sub>	151,163	168	0,46	9,38
Diclofenaco (15307-86-5)	C <sub>14</sub> -H <sub>11</sub> -Cl <sub>2</sub> -NO <sub>2</sub>	296,15	156-158	4,51	4,15
Ibuprofeno (15687-27-1)	C <sub>13</sub> -H <sub>18</sub> -O <sub>2</sub>	206,28	75-77	3,97	5,2

\*Nota: CAS- *Chemical Abstracts Service*

FONTE: <https://toxnet.nlm.nih.gov>.

### 3.1.2 Hormônios Sexuais Femininos

Os hormônios sexuais são produzidos através do colesterol e podem ser identificados por três grupos principais, sendo eles: hormônios sexuais femininos (estrogênios), hormônios sexuais masculinos (andrógenos), hormônios de gravidez (progestógenos) (REIS FILHO; ARAÚJO; VIEIRA, 2006). Para este estudo optou-se em determinar a concentração dos hormônios sexuais femininos, representados por: estradiol, estrona e etinilestradiol.

Pela maior preocupação recebida pelos estrógenos, tem-se a importância de sua análise, por serem compostos extremamente ativos biologicamente, relacionados à etiologia de alguns tipos de câncer. Os estrógenos são divididos em naturais e sintéticos, sendo os naturais: 17β-estradiol (E<sub>2</sub>), estriol (E<sub>3</sub>), estrona (E<sub>1</sub>); e o sintético: 17α-etinilestradiol (EE<sub>2</sub>) (elaborado para uso médico em tratamentos de reposição e métodos contraceptivos). O sintético é o que desperta maior preocupação, seja pela potência ou pela quantidade continuada que é descartada no ambiente. Os HSF's são



os responsáveis pela maioria dos efeitos disruptores causados pela disposição de efluentes em corpos hídricos (REIS FILHO; ARAÚJO; VIEIRA, 2006).

O núcleo ciclopentanofenantreno lipofílico em que se compõem os estrogênios é modificado pela adição do grupo hidrofílico formando diferentes esteróides. No caso dos grupos naturais, grupos hidroxilas e carbonilas são adicionados, para os sintéticos são encontrados grupos etinil, como o caso do etinilestradiol, componente da pílula contraceptiva (GHONSCHOROWSKI, 2013).

O estrogênio em maiores quantidades e mais potente de ocorrência natural nos seres humanos é o 17 $\beta$ -estradiol, após a estrona e estriol, principal forma de excreção do hormônio. O 17 $\beta$ -estradiol é doze vezes mais ativado que a estrona e oitenta vezes mais do que o estriol. Já os sintéticos, possuem sua estrutura molecular modificada, e são em suma mais potentes que os estrogênios naturais e mais ativos. Agindo sobre o sistema endócrino e alterando a atividade fisiológica, mesmo estando em baixas concentrações. O estrogênio sintético mais utilizado é o 17  $\alpha$ -Etinilestradiol, produzido a partir do 17 $\beta$ -estradiol, amplamente consumido em reposição hormonal e métodos contraceptivos (MACHADO, 2010).

Bila e Dezotti (2003) afirmam que esses estrogênios estão sendo repetidamente detectados em rejeitos de ETEs e águas naturais, por consequência de sua baixa remoção na passagem pela ETE. Desta maneira justifica-se a importância de se utilizar tais compostos como referentes para interferência de descartes incorretos em corpos hídricos, principalmente quando se trata do estrogênio sintético.

As características químicas dos hormônios sexuais femininos estão relacionadas na TABELA 3.2, para de auxiliar na discussão dos valores de concentração.

TABELA 3.2 - CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DOS HORMÔNIOS SEXUAIS FEMININOS.

Nome (CAS-)	Fórmula Química	Peso molecular (g mol <sup>-1</sup> )	Ponto de fusão (°C)	Kow (log <sub>Kow</sub> )
17 $\beta$ -estradiol (50-28-2)	C <sub>18</sub> -H <sub>24</sub> -O <sub>2</sub>	272,38	178,5	4,01
17 $\alpha$ -etinilestradiol (57-63-6)	C <sub>20</sub> -H <sub>24</sub> -O <sub>2</sub>	296,40	142-146	3,67
Estrona (53-16-7)	C <sub>18</sub> -H <sub>22</sub> -O <sub>2</sub>	270,37	260,2	3,13

Nota: CAS: *Chemical Abstracts Service*; Kow: Constante de partição.

FONTE: <https://toxnet.nlm.nih.gov>.

Atualmente os produtos farmacêuticos e hormônios são contaminantes presentes em efluentes e águas superficiais. Alguns destes compostos podem agir

como disruptores endócrinos, que são um grupo diversificado que interferem no funcionamento de hormônios naturais em animais. Porém ainda é difícil determinar quais produtos químicos devem ou não ser classificados como disruptores endócrinos (KIM et.al., 2007).

Essas substâncias exógenas são capazes de assumir função igual de um hormônio natural nos seres vivos dificultando o funcionamento do mesmo, que alteram as funções do sistema endócrino que causam efeitos variados nos organismos ou em descendentes (FERREIRA, 2008). Assim, essas substâncias estão sendo relacionadas ao desenvolvimento de doenças como câncer de mama, útero e de próstata, desenvolvimento sexual anormal, redução de fertilidade masculina, aumento de incidência de ovários policísticos, distúrbios de fertilização e gravidez anormal. Podem também desregular a reprodução e desenvolvimento de animais, além de induzir características sexuais femininas em espécies de peixes machos, levando à esterilização ou redução da população (SCHIAVINI; CARDOSO; RODRIGUES, 2011).

Dessa maneira, pede-se maior atenção com esses compostos que vem sendo encontrados muitas vezes em águas superficiais em concentrações consideráveis. Sendo de grande importância a verificação destes compostos em água devido seus possíveis problemas ao meio, assim como uma urgência em políticas de monitoramento público, já que ainda não existem leis que regulamentem seus limites.

O objeto de estudo para este capítulo é analisar as concentrações de fármacos e hormônios sexuais femininos ao longo de pontos amostrados no rio Iguaçu, nas áreas do Alto e Médio Iguaçu, a fim de verificar a interferência de uma área urbanizada, mencionado no CAPÍTULO 1.

## 3.2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.2.1 Área de Estudo

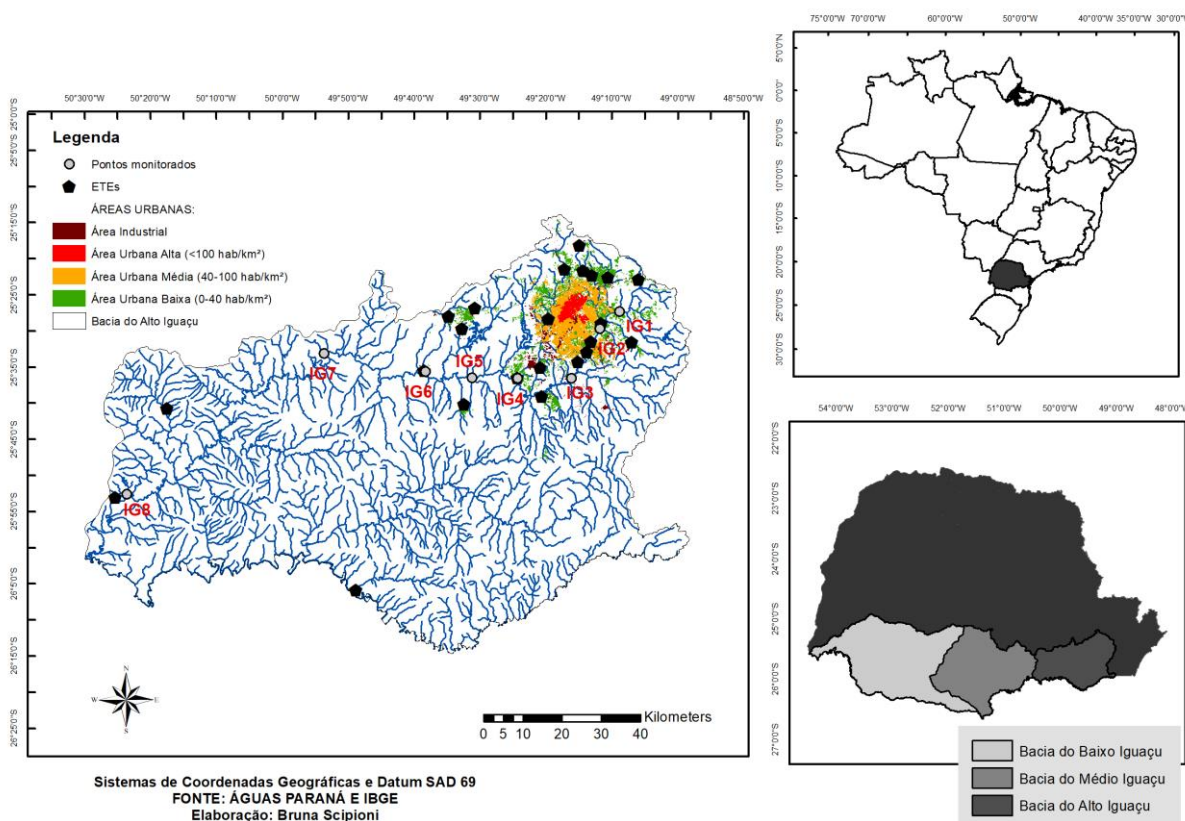
A área de estudo escolhida foi na bacia do rio Iguaçu, rio que é considerado o maior do estado do Paraná, formado pelo encontro dos rios Iraí e Atuba. A bacia do rio Iguaçu envolve área de 70. 800 km<sup>2</sup>, dividida em 3 porções: Baixo Iguaçu, Médio Iguaçu e Alto Iguaçu (SEMA, 2010).

Foram amostrados 10 pontos nas bacias do Médio e Alto Iguaçu (FIGURA 3.1), assim também com indicação das estações de tratamento de esgoto. Sendo IG1

em área menos urbanizada, o IG2 com dois pontos entre os Rios Iraí (margem esquerda, IG2E) e Atuba (margem direita, IG2D), com representação das duas margens pela influência de cada afluente. No ponto IG3, na área de influência urbana, e influencia pontual de 3 ETEs, a ETE Belém, ETE Iguaçu I e ETE Padilha Sul (SANEPAR, 2015). O IG4 localizado quase no final da grande mancha urbana da RMC (Região Metropolitana de Curitiba). Os pontos IG5 a IG9 são delimitados em áreas com menos urbanização e industrialização, com pequenos agrupamentos urbanos, quando comparados a RMC (LEITHOLD, 2017).

A definição desses pontos de estudos foi feita principalmente pela grande área de concentração urbana e industrial na extensão da RMC, na bacia do Alto Iguaçu, que compreende área de agrupamento populacional e atividades industriais, comerciais e de serviços.

FIGURA 3.1 – MAPA DE LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS MONITORADOS NO RIO IGUAÇU, SUB-BACIA DO ALTO IGUAÇU, PARANÁ COM DESTAQUE PARA AS ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTO E PARA AS ÁREAS URBANAS.



FONTE: A autora (2018).

### 3.2.2 Coletas

As coletas foram realizadas nos os anos de 2014 a 2017 em pontos distribuídos ao longo do rio Iguaçu nas regiões das bacias do Médio e Alto Iguaçu, totalizando 10 campanhas de amostragem (TABELA 3.3). A amostragem de água foi realizada com garrafa do tipo Van Dorn de 5 L, armazenada em frascos âmbar de 1 L e preservadas a 4°C, em caixas térmicas, para a determinação das concentrações dos fármacos e hormônios sexuais femininos.

TABELA 3.3 – DATAS DAS COLETAS REALIZADAS EM PONTOS NO RIO.

Coleta nº	Data
C1	MARÇO/2014
C2	JULHO/2014
C3	OUTUBRO/2014
C4	MARÇO/2015
C5	JUNHO/2015
C6	NOVEMBRO/2015
C7	MARÇO/2016
C8	JUNHO/2016
C9	NOVEMBRO/2016
C10	ABRIL/2017

As análises foram realizadas no Laboratório de Estudos Avançados em Química Ambiental (LEAQUA) da UTFPR. As análises acompanhadas para este trabalho foram as das coletas 9 (novembro de 2016) e 10 (abril de 2017), o restante dos dados foram fornecidos pelo projeto Integra, para auxiliar na discussão dos resultados de contaminantes emergentes.

### 3.2.3 Método de Extração

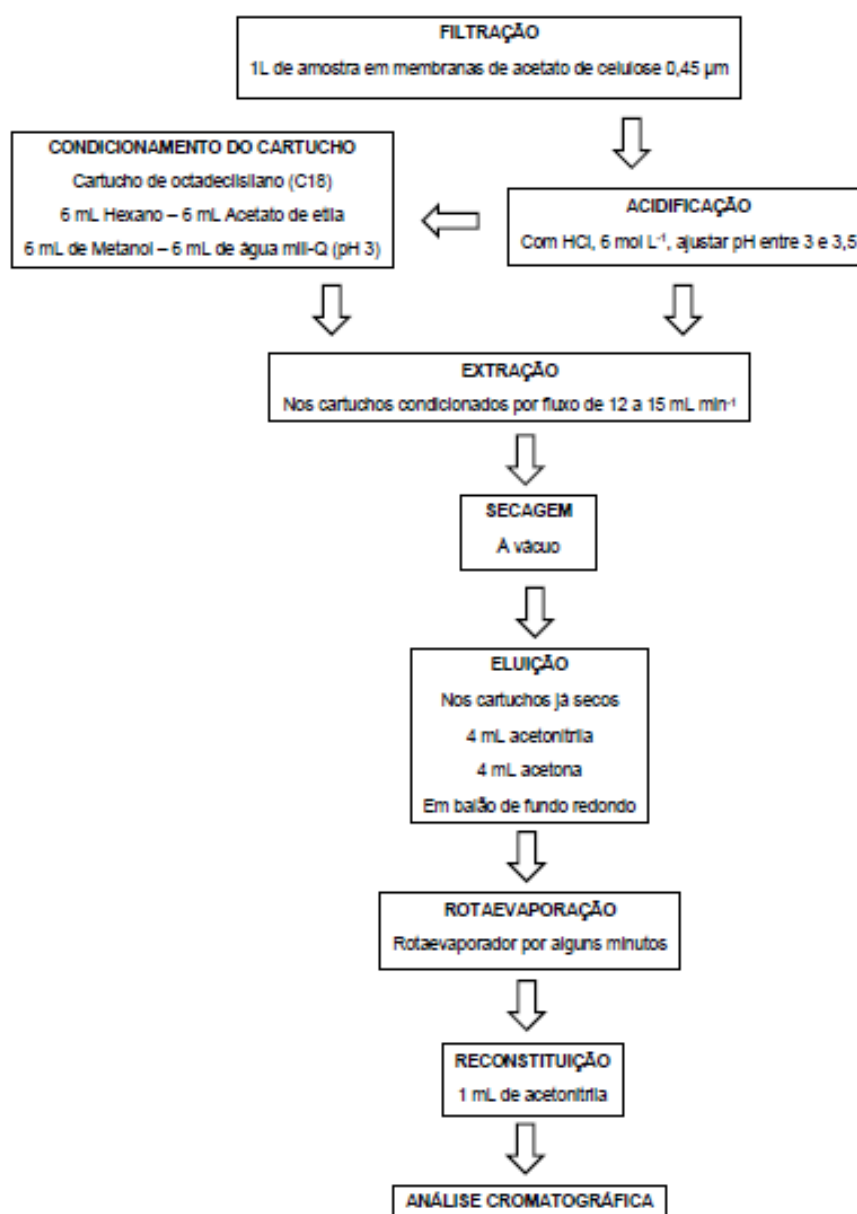
Para análise da concentração dos fármacos e dos hormônios sexuais femininos empregou-se a extração em fase sólida (EFS). Para este passo realizou-se um isolamento, pré-concentração dos analitos e separação dos compostos de interesse detalhados pelo fluxograma (FIGURA 3.2).

Para a detecção das concentrações dos fármacos e dos HSFs utilizou-se o volume de 1,0 L da amostra para extração. A amostra foi filtrada em membrana de acetato de celulose 0,45 µm para remover o material particulado. Após, foi ajustado o pH para 3 por meio de adição de HCl solução de 6 mol L<sup>-1</sup> para protonar os grupos carboxílicos dos analitos.

Para o processo de extração, aplicou-se um cartucho de octadecilsilano, C18, pré-condicionado com 6 mL de hexano, 6 mL de acetato de etila, 6 mL de metanol e 6 mL de água *mili-Q* com o pH 3. A etapa de condicionamento dos cartuchos teve como objetivo disponibilizar os sítios ativos da fase sólida para adsorver os analitos da amostra.

Após a filtração e acidificação, as amostras foram passadas nos cartuchos condicionados com fluxo de 12 a 15 mL min<sup>-1</sup> e secadas a vácuo.

FIGURA 3.2 - FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA CROMATOGRAFIA.



A eluição dos analitos foi realizada com uma porção de 4 mL de acetonitrila e outra de 4 mL de acetona, recolhidos em balões de fundo redondo. Após este processo de eluição, as amostras foram submetidas a secagem em rotaevaporador e reconstituídas com 1 mL de acetonitrila, passando pelo ultrassom por 30 segundos. A partir deste extrato, a amostra é destinada a análise por cromatografia em fase líquida de alta eficiência (CLAE) com detector com arranjo de fotodiodos da marca Agilent, modelo 1260.

#### 3.2.4 Cromatografia Líquida

Para a cromatografia em fase líquida de alta eficiência, é feita a análise dos fármacos e dos hormônios sexuais femininos, em um aparelho da marca Agilent modelo 1260, bomba quaternária de 600 bar, equipado com uma coluna de octadecilsilano (Eclipse Plus C18) com 5 µm de diâmetro de poro.

Para análise dos compostos: paracetamol; diclofenaco e ibuprofeno, utilizou-se a metodologia desenvolvida por Mizukawa (2016). Foi utilizada eluição isocrática com fase móvel composta de 75% de acetonitrila e 25% de água ultrapura acidificada à pH 3,0, a injeção da amostra foi de 5 µL em uma vazão de 1,0 mL min<sup>-1</sup>. Os íons monitorados, nos comprimentos de onda foram: 274 nm (paracetamol e diclofenaco) e 210 nm (ibuprofeno). O tempo de análise de cada amostra totalizou 7 minutos.

Para a análise dos compostos: ácido acetilsalicílico, ácido salicílico; naproxeno; cetoprofeno; estradiol; etinilestradiol; estrona, foi utilizado a metodologia proposta por Ide (2014). Foi injetado 5 µL da amostra no HPLC a vazão de 1,0 mL min<sup>-1</sup>. A eluição isocrática teve a composição de 1:1 de acetonitrila e água ultrapura com pH ajustado para 3,0 na fase móvel. O tempo de análise foi de 12 minutos por amostra. Com comprimentos de onda monitorados de: 230 nm (ácido acetilsalicílico, ácido salicílico e naproxeno), 254 nm (cetoprofeno) e 280 nm (estradiol, etinilestradiol e estrona).

Os dados além disso, foram processados pelo software STATISTICA, para correlações e teste ANOVA com finalidade de auxiliar nas discussões dos resultados, os dados e tabelas das correlações e distribuição normal encontram-se no APÊNDICE 3.

### 3.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

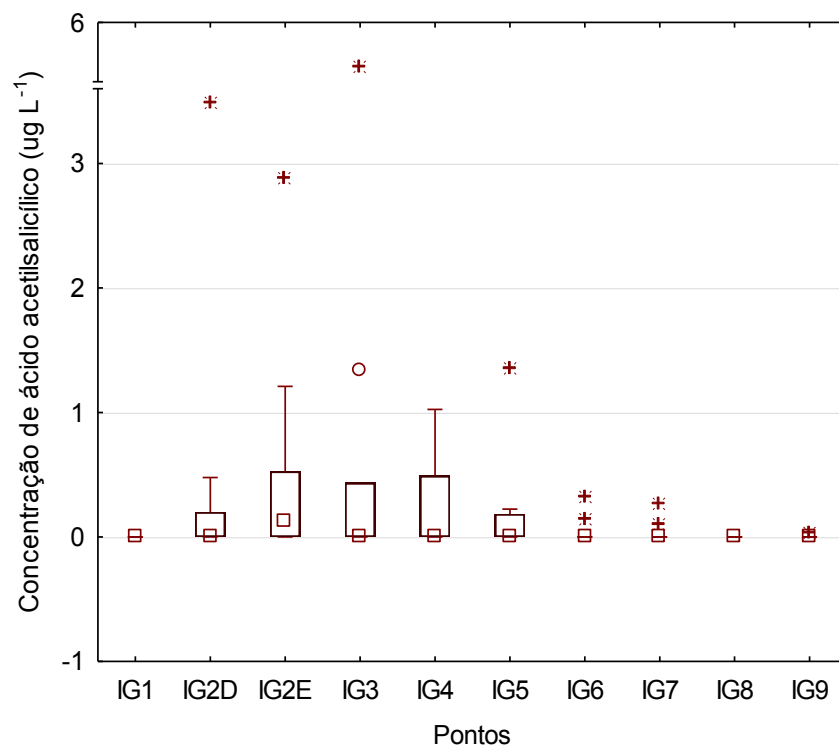
#### 3.3.1 Produtos Farmacêuticos

Os produtos farmacêuticos humanos representam um grupo de produtos químicos muito utilizados, que podem contaminar o meio aquático, se descartados de forma descontrolada. Mesmo que encontrados em níveis de  $\text{ng L}^{-1}$ , seus efeitos ecotoxicológicos são motivo de atenção. A principal fonte dos fármacos em ambiente aquático é de dejetos humanos, então a preocupação aumenta quando entende-se que estações de tratamento de esgoto não tem eliminado esses contaminantes em seu tratamento (PEREIRA et al., 2017).

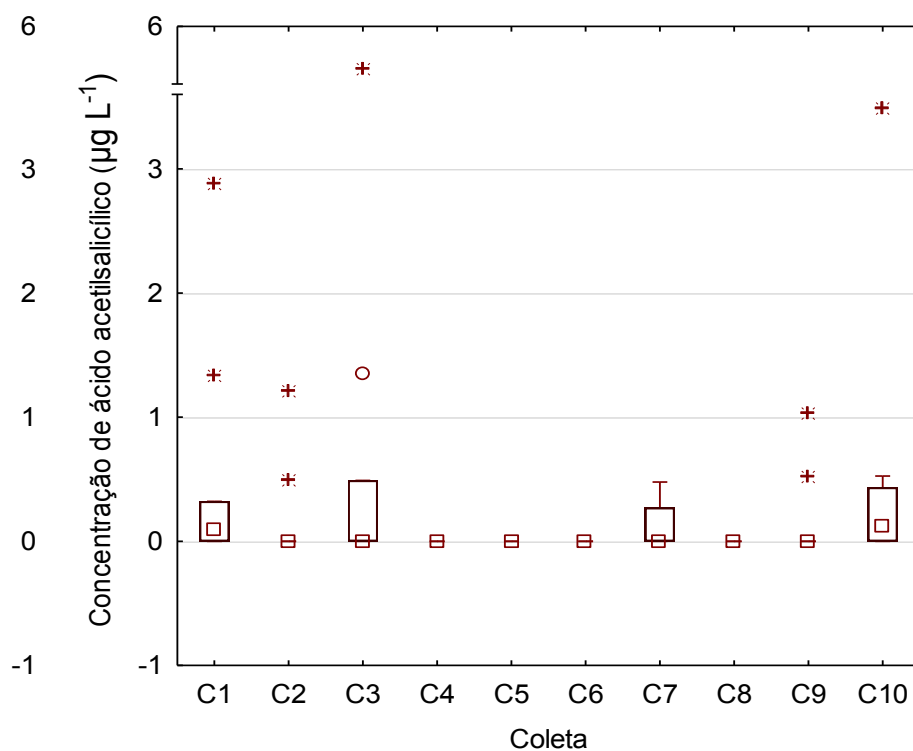
Os fármacos em geral são produzidos para afetar e eliminar alguns seres vivos, mesmo em concentrações baixas. Sendo assim a exposição a baixos níveis em períodos prolongados à essas substâncias pode afetar alguns seres da cadeia alimentar, em suas estruturas e funções. Desta maneira algumas consequências podem trazer riscos ao equilíbrio aquático, já que como exemplo algumas bactérias tem criado resistência a alguns fármacos, podendo causar riscos à saúde humana. A presença dessas substâncias em água deve ser considerada como assunto de relevância, para possíveis medidas de prevenção e conservação do recurso hídrico (BRUMOVSKY et al., 2017).

Para análise das concentrações dos fármacos, tem-se o ácido acetilsalicílico, AAS (FIGURA 3.3), com frequência de amostragem de 23%. Há presença deste composto nos pontos IG2D até IG7, onde as maiores concentrações foram encontradas nas coletas C1 ( $2,88 \mu\text{g L}^{-1}$  em março de 2014), C3 ( $5,63 \mu\text{g L}^{-1}$  em outubro de 2014) e C10 ( $3,49 \mu\text{g L}^{-1}$  em abril de 2017), nos pontos IG2D, IG3 e IG2D, respectivamente. Com pico de concentração de  $5,63 \mu\text{g L}^{-1}$  na coleta de outubro de 2014 (C3). Assim observa-se que as concentrações maiores são em pontos de amostragem de maior urbanização ou com ETES próximos. Já nos pontos com baixa interferência, este composto não foi detectado. Reconhecendo assim a interferência antrópica (CAPÍTULO 1).

FIGURA 3.3 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO ACETILSALICÍLICO DURANTE OS PERÍODOS DAS COLETAS AO LONGO DO RIO IGUAÇU.



(A)



(B)

Nota: (A) Concentração de ácido acetilsalicílico ao longo dos pontos monitorados no rio Iguaçu; (B) Concentração de ácido acetilsalicílico no período das coletas de 2014 a 2017.

FONTE: A autora (2018).



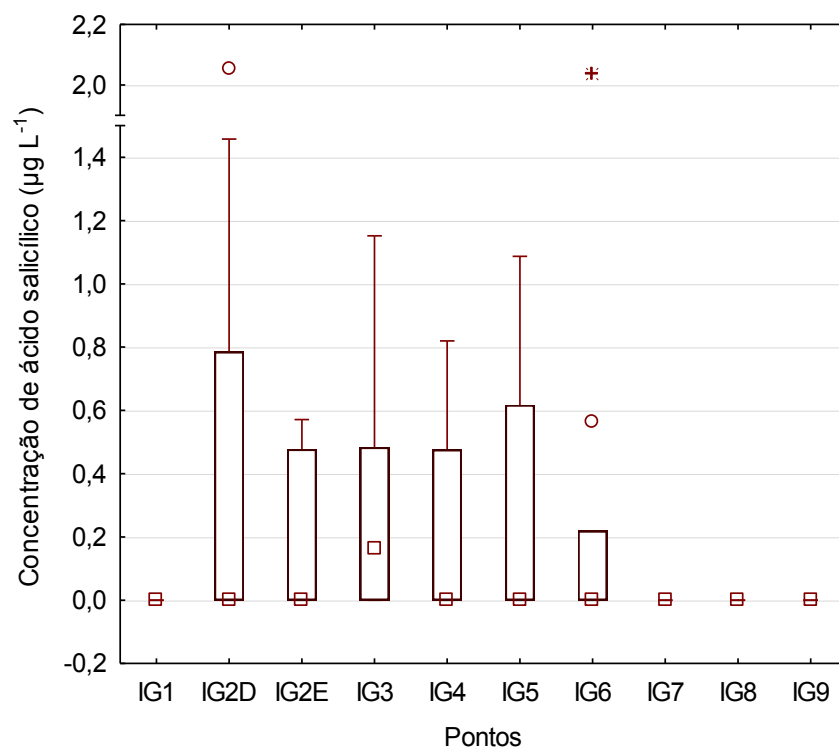
As concentrações de ácido acetilsalicílico encontradas por Ide (2014) no mesmo rio, foram em setembro de 2013, em um período de estiagem no ponto IG2D ( $4,9 \mu\text{g L}^{-1}$ ), no ponto IG3 ( $5,2 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Já no período de fevereiro de 2013, período chuvoso, não detectou-se o AAS em nenhum dos pontos. Em comparação ao presente estudo tem-se o mesmo comportamento, com concentrações superiores nos pontos IG2D e IG3, na coleta 3, outubro de 2014, período de estiagem. Ide (2014) também conclui que este resultado mostra o quanto este rio está degradado, já que o AAS é um composto de fácil degradação, sendo detectado em pontos estratégicos de monitoramento.

O ácido salicílico (FIGURA 3.4) teve comportamento semelhante, com frequência de 24%, já que nos pontos IG1, IG8 e IG9, o AS não foi detectado. Com concentrações mais relevantes na coleta C1 ( $1,46 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e C9 ( $2,05 \mu\text{g L}^{-1}$ ), no ponto IG2D, na coleta C1 ( $1,15 \mu\text{g L}^{-1}$ ) no ponto IG3, na coleta C5 ( $0,97 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e C10 ( $1,09 \mu\text{g L}^{-1}$ ) no ponto IG5 e na coleta C4 ( $2,03 \mu\text{g L}^{-1}$ ) no ponto IG6. Com maior valor de concentração detectável na coleta C9 ( $2,05 \mu\text{g L}^{-1}$  em novembro de 2016) no ponto IG2D, as concentrações do AS foram detectados em menores valores que do ácido acetilsalicílico

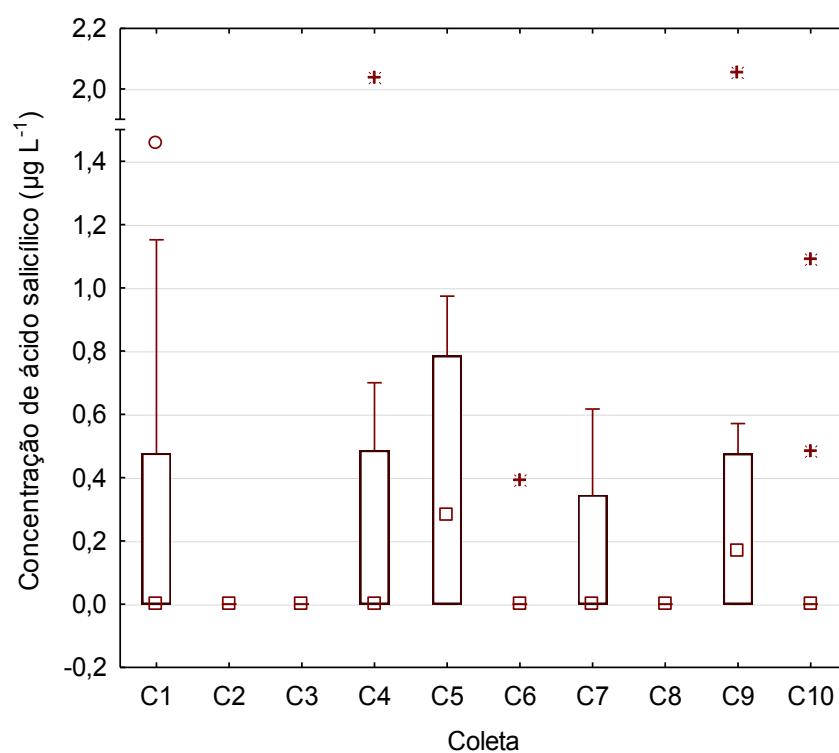
Além de ser usado em tratamentos dermatológicos, o AS é empregado também como antiácido, antibiótico leve, bactericida, antisséptico e conservantes alimentícios, quando em resíduos fármacos tem impactos negativos na saúde humana (ALBARRÁN; MENDOZA, 2018). Chegando a rede coletora de maneira diferente dos fármacos consumidos via oral, já que seu uso é tópico. Além disso o AS pode ter suas concentrações relacionadas com o AAS, por ser um metabolito originado deste (IDE, 2014).

Ainda para Ide (2014), foi detectado o AS até o ponto IG6, sendo as maiores concentrações no ponto IG2 ( $0,73 \mu\text{g L}^{-1}$  em setembro de 2013) período este de estiagem e no ponto IG3 ( $1,5 \mu\text{g L}^{-1}$  em setembro de 2013). Quando comparados com as coletas de novembro de 2016, período caracterizado também por menores chuvas, tem suas concentrações mais elevadas nos pontos IG2E e IG6.

FIGURA 3.4 - VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO SALICÍLICO DURANTE OS PERÍODOS DAS COLETAS AO LONGO DO RIO IGUAÇU.



(A)



(B)

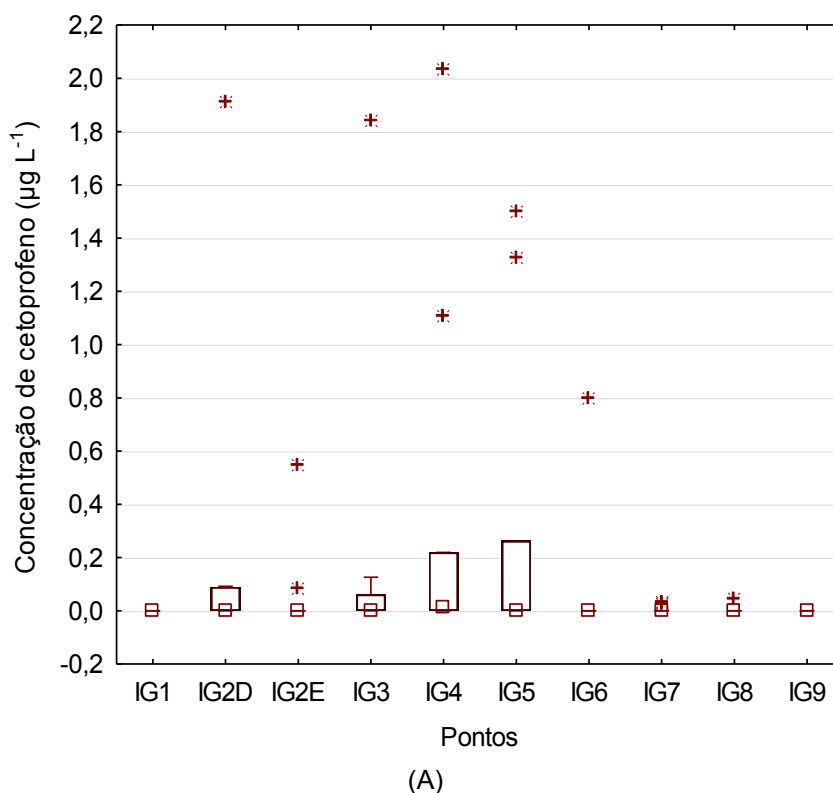
Nota: (A) Concentração de ácido salicílico ao longo dos pontos no rio Iguaçu; (B) Concentração de ácido salicílico no período de coleta de 2014 a 2017.

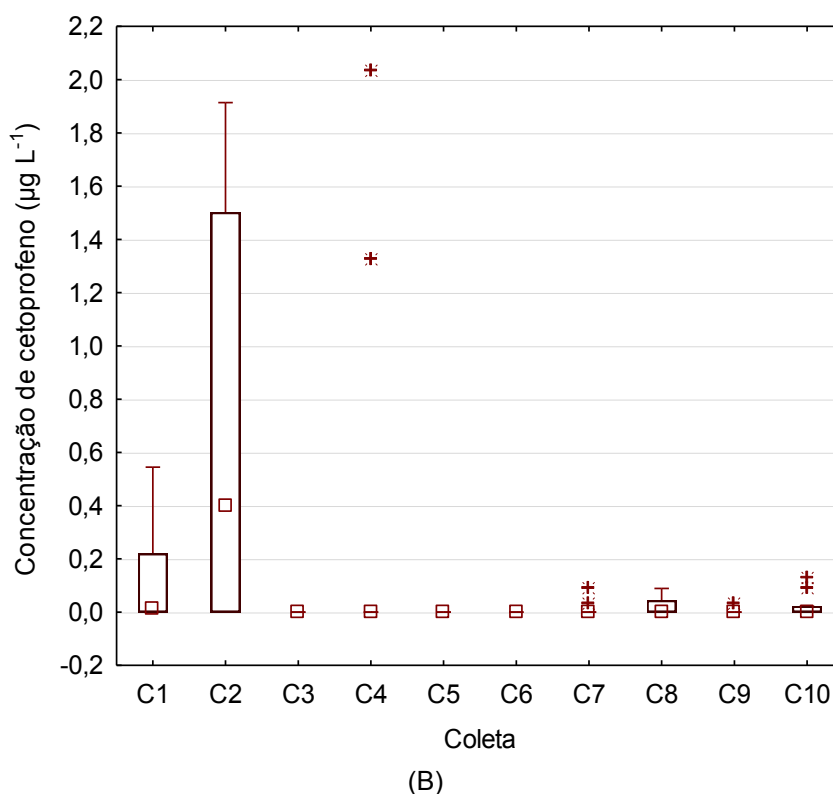
FONTE: A autora (2018).

O cetoprofeno (FIGURA 3.5) foi detectado em 29% das amostras. Com concentrações a partir do ponto IG2, o qual teve maior concentração na coleta C2 ( $1,91 \mu\text{g L}^{-1}$ ) para o ponto IG2D, e nos pontos IG3 e IG5, nas coletas C2 ( $1,84 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e C2 ( $1,50 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Com a concentração maior detectável na coleta C4 ( $2,03 \mu\text{g L}^{-1}$  em março de 2015) no ponto IG4.

O cetoprofeno é um anti-inflamatório, analgésico e antipirético duradouro, amplamente utilizado em mais de 80 países, tem absorção rápida, o metabolismo simples e cruzamento mais rápido da barreira do cérebro. Este consumo aumentado leva a ocorrência em ambiente natural. Mesmo tendo riscos ambientais não tão significativos a utilização deve ser limitada (WANG et al., 2018).

FIGURA 3.5 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CETOPROFENO DURANTE OS PERÍODOS DAS COLETAS AO LONGO DO RIO IGUAÇU.





Nota: (A) Concentração de cetoprofeno ao longo dos pontos no rio Iguaçu; (B) Concentração de cetoprofeno no período das coletas de 2014 a 2017.

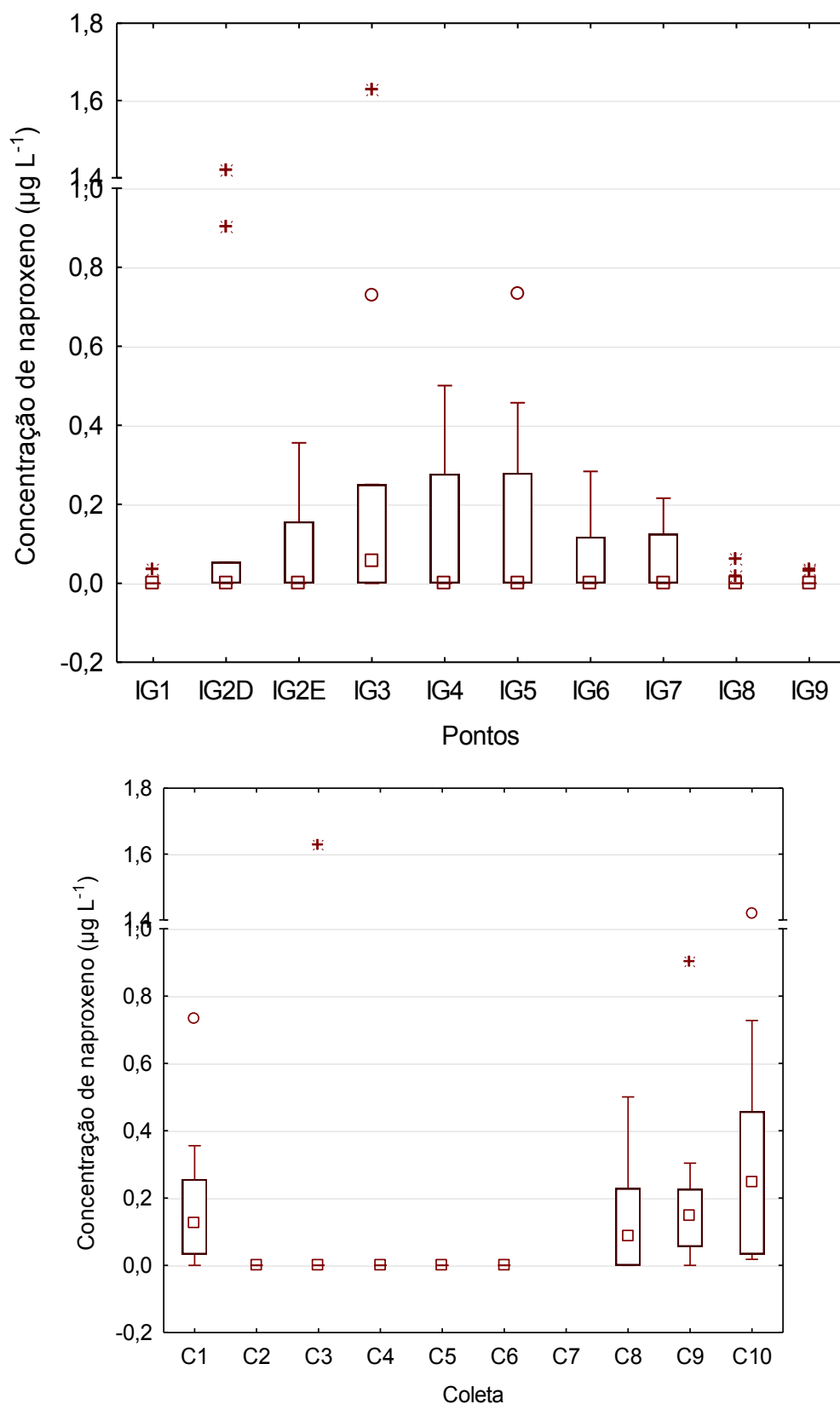
FONTE: A autora (2018).

Mizukawa (2016) encontrou valores de cetoprofeno no rio Atuba, rio afluente ao ponto IG2D, de  $3,07 \mu\text{g L}^{-1}$  em abril 2014. Este ponto do rio Atuba tem influência sob o ponto IG2D, pontos estes que sofrem interferência antrópica pela RMC.

O naproxeno (FIGURA 3.6), tem detecção em todos os pontos, com 26% de frequência entre as amostras, mesmo que em concentrações baixas varia de acordo com data de coleta. As maiores concentrações são no IG2D, nas coletas C9 ( $0,9023 \mu\text{g L}^{-1}$  em novembro de 2016) e C10 ( $1,42 \mu\text{g L}^{-1}$  em abril de 2017), no IG3 nas coletas C3 ( $1,63 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e C10 ( $0,73 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e no IG5 na coleta C1 ( $0,73 \mu\text{g L}^{-1}$ ).

O naproxeno foi detectado na maioria das amostras coletadas após estação de tratamento por Américo-Pinheiro et al. (2017), sendo diretamente relacionada à ausência de tratamento ou ineficiência dos tratamentos convencionais. Dessa maneira pode-se associar tal concentração de pico neste caso com a localização de uma ETE no ponto IG2D, com consequência de aumento de concentração a partir do ponto IG3.

FIGURA 3.6 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE NAPROXENO DURANTE OS PERÍODOS DAS COLETAS AO LONGO DO RIO IGUAÇU.



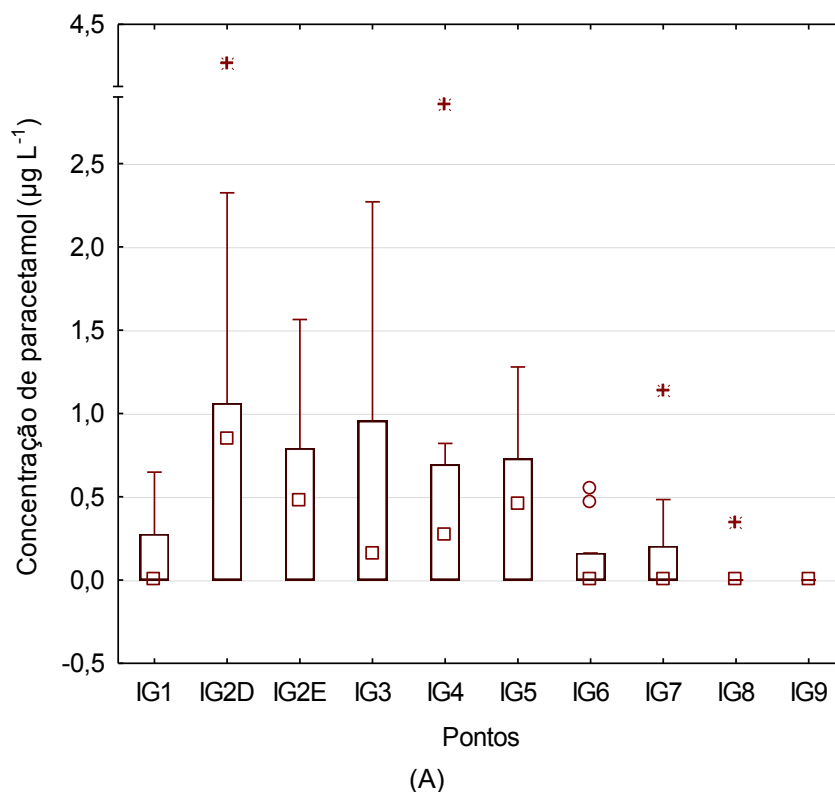
Nota: (A) Concentração de naproxeno ao longo dos pontos de monitoramento no rio Iguaçu; (B) Concentração do naproxeno no período das coletas de 2014 a 2017.  
 FONTE: A autora (2018).

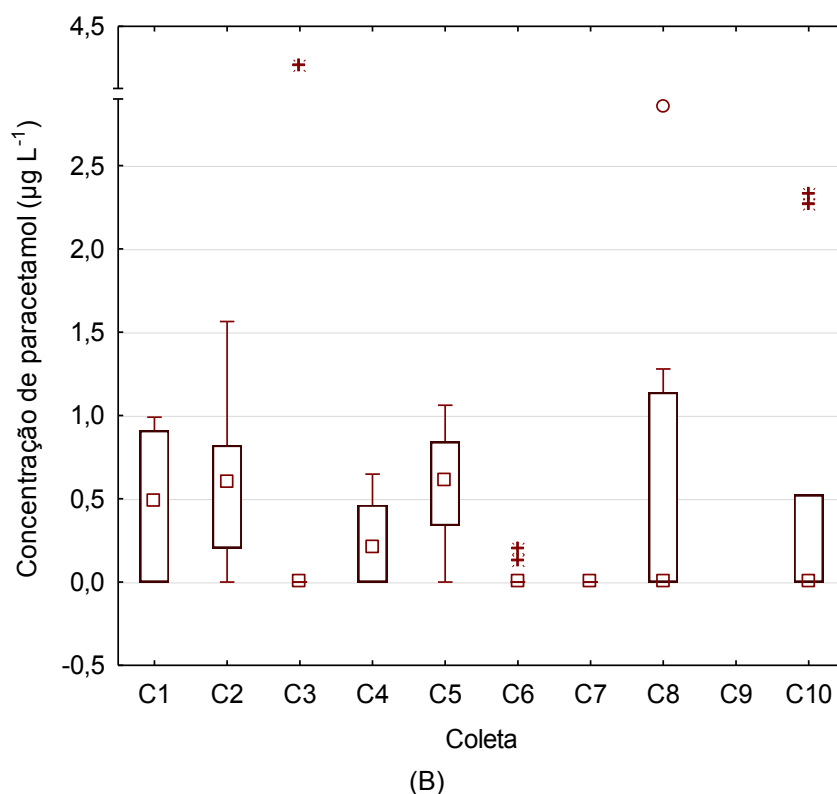
Ide (2014) encontrou também valores de naproxeno maiores no ponto IG2 em setembro de 2012 ( $0,34 \mu\text{g L}^{-1}$ ), mostrando a também interferência no ponto IG2 pelos rios afluentes com ETES, em períodos de estiagem.

O paracetamol (FIGURA 3.7) foi encontrado em 41% das amostras, ou seja, fármaco com maior frequência de detecção. Com concentrações maiores a partir do ponto IG2D, nas coletas C3 ( $4,25 \mu\text{g L}^{-1}$  em outubro de 2014) e C10 ( $2,32 \mu\text{g L}^{-1}$ ), no ponto IG3 na coleta C10 ( $2,27 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e no ponto IG4 na coleta C8 ( $2,85 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Não houve detecção na coleta 9 (novembro de 2016). Pode-se entender que o paracetamol foi encontrado mais vezes nas amostras, provavelmente por se tratar de um medicamento também distribuído pelo SUS (BRASIL, 2017).

Kramer et al. (2015) observaram valores de paracetamol nos pontos IG1 e IG2 de 40 a  $140 \text{ ng L}^{-1}$  ( $0,04$  a  $0,14 \mu\text{g L}^{-1}$ ), com maiores concentrações no mês de setembro e menores concentrações no mês de novembro de 2011. Em comparação aos valores relacionados aos anos de 2014 a 2017, as concentrações aumentaram nestes pontos.

FIGURA 3.7 - VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PARACETAMOL DURANTE OS PERÍODOS DAS COLETAS AO LONGO DO RIO IGUAÇU.





(B)  
Nota: (A) Contração de paracetamol ao longo dos pontos de monitoramento no rio Iguaçu; (B) Concentração de paracetamol no período de coleta de 2014 a 2017.

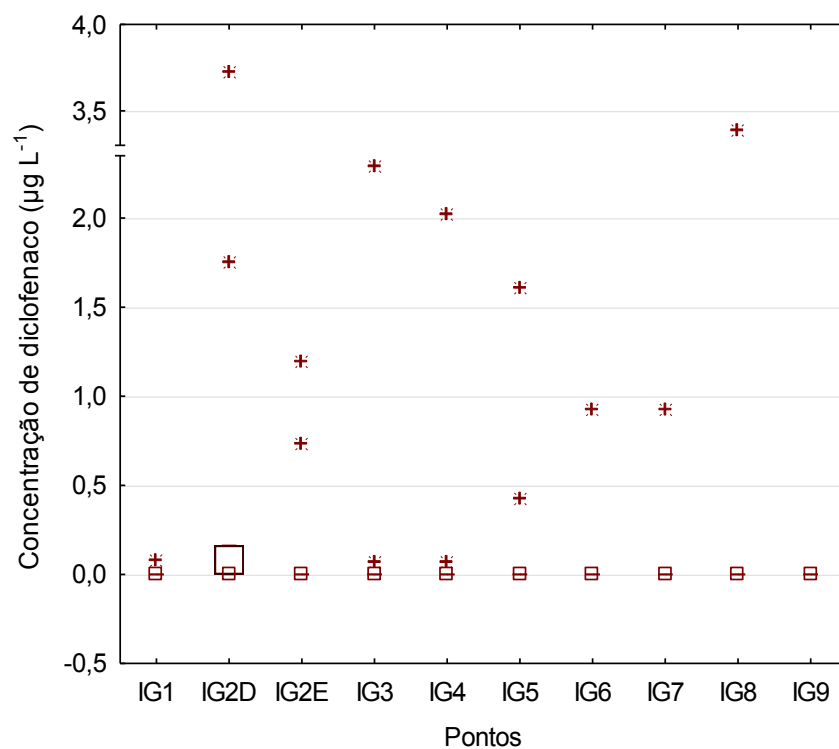
FONTE: A autora (2018).

O paracetamol teve seus dados processados por teste de estatística, ANOVA, *oneway* (teste *Tukey*), teste que mostrou diferença significativa entre o ponto IG2D e os demais pontos, efeito este que relaciona-se com a proximidade de uma ETE deste ponto, em que são encontradas maiores concentrações.

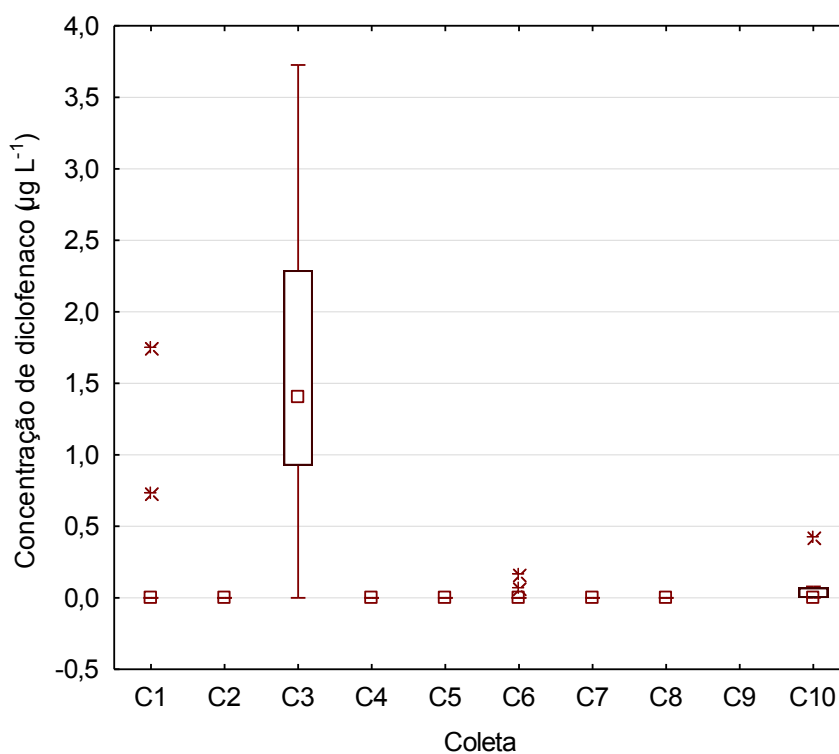
O diclofenaco (FIGURA 3.8), esteve presente em 17% das amostras, ou seja o fármaco com menor frequência entre as amostras. Apresentou concentrações mais relevantes também na coleta 3 ( $3,73 \mu\text{g L}^{-1}$  em outubro de 2014) no ponto IG2D, comportamento este semelhante ao dos outros fármacos.

Para Américo-Pinheiro (2017), o diclofenaco teve frequência em 100% das amostras, e foi encontrado em maiores concentrações em pontos localizados a jusantes de ETES em Três Lagoas (MS), assim como analisado no rio Iguaçu, presente estudo. Confirmando assim que a presença de fármacos em águas superficiais está intimamente ligado ao descarte de esgotos sanitários de origem doméstica, em amostras brutas ou tratadas.

FIGURA 3.8 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE DICLOFENACO DURANTE OS PERÍODOS DAS COLETAS AO LONGO DO RIO IGUAÇU.



(A)



(B)

Nota: (A) Concentração de diclofenaco ao longo dos pontos de monitoramento no rio Iguaçu; (B) Concentração de diclofenaco no período das coleta em 2014 a 2017.

FONTE: A autora (2018).



Em geral, como efeito de comparação, as concentrações de diclofenaco no ponto de amostragem IG2D, situado na margem direita do Rio Iguaçu e que sofre interferência do rio Atuba e ETE Atuba-Sul, foram próximos a  $3,73 \mu\text{g L}^{-1}$ , comportando-se semelhantemente aos outros compostos estudados, os quais se esperavam-se concentrações superiores devido as interferências antrópicas que este local recebe.

Mizukawa (2016), encontrou valores de diclofenaco no rio Atuba (até  $4,88 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e no rio Belém (até  $4,13 \mu\text{g L}^{-1}$ ), comparando com valores encontrados nos pontos IG2 na coleta 3 ( $3,73 \mu\text{g L}^{-1}$  em outubro de 2014), estes rios podem ser a justificativa para valores como estes no rio Iguaçu, já que são afluentes determinantes neste ponto.

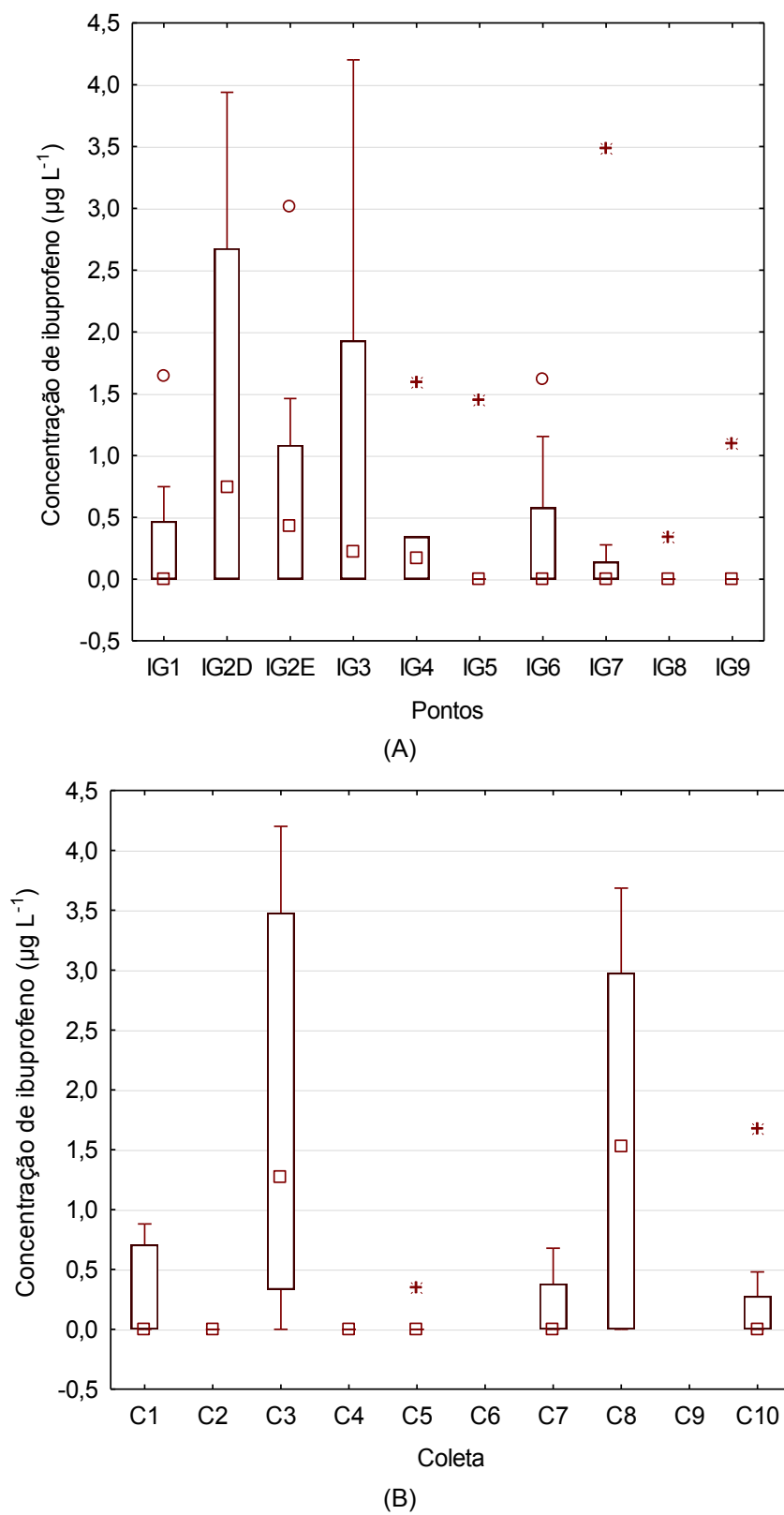
As concentrações de ibuprofeno (FIGURA 3.9), com detecção em 30% de suas amostras. Concentrações no ponto IG2D na coleta C3 ( $3,94 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e na coleta 8 ( $3,68 \mu\text{g L}^{-1}$ ), no ponto IG3 na coleta C3 ( $4,2 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e no IG7 na coleta C3 ( $3,48 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Comprovando que houve uma superestimação das concentrações da coleta C3 já que ela ocorreu em um período de estiagem, como analisado no CAPÍTULO 2.

Sabendo que o ibuprofeno é um medicamento distribuído gratuitamente pelo Ministério da Saúde (BRASIL, 2017), as concentrações maiores em regiões mais urbanizadas justificam-se pela ampla utilização deste composto.

Mizukawa (2016) obteve valores de ibuprofeno para os rios Atuba e Belém de até  $9,87 \mu\text{g L}^{-1}$  em abril de 2014, afluentes do rio Iguaçu justificando encontrar valores mais altos a partir do ponto IG2, ponto que sofre influência destes rios.

A remoção ou transformação destes produtos farmacêuticos por ETEs são parciais e em alguns casos ineficiente. Dessa maneira o conhecimento dos limites de concentração se faz necessário, no que tange a pesquisa de tratamentos de esgotos mais avançados que podem aumentar a taxa de remoção, diminuindo o risco ambiental. Apesar disso, seus efeitos reais no ambiente ainda são desconhecidos totalmente. Mas pode-se concluir que a exposição contínua de alguns produtos farmacêuticos causa implicações inesperadas e efeitos indesejáveis nos ecossistemas (AFONSO-OLIVARES; SOSA-FERRERA; SANTANA-RODRÍGUEZ, 2017). Assim, a importância de delimitar concentrações mínimas destes compostos para o equilíbrio do sistema é relevante. Estes compostos também pode ser indicadores de contaminação por interferência antrópica, já que estes compostos em sua maioria são administrados pelo homem.

FIGURA 3.9 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE IBUPROFENO DURANTE OS PERÍODOS DAS COLETAS AO LONGO DO RIO IGUAÇU.



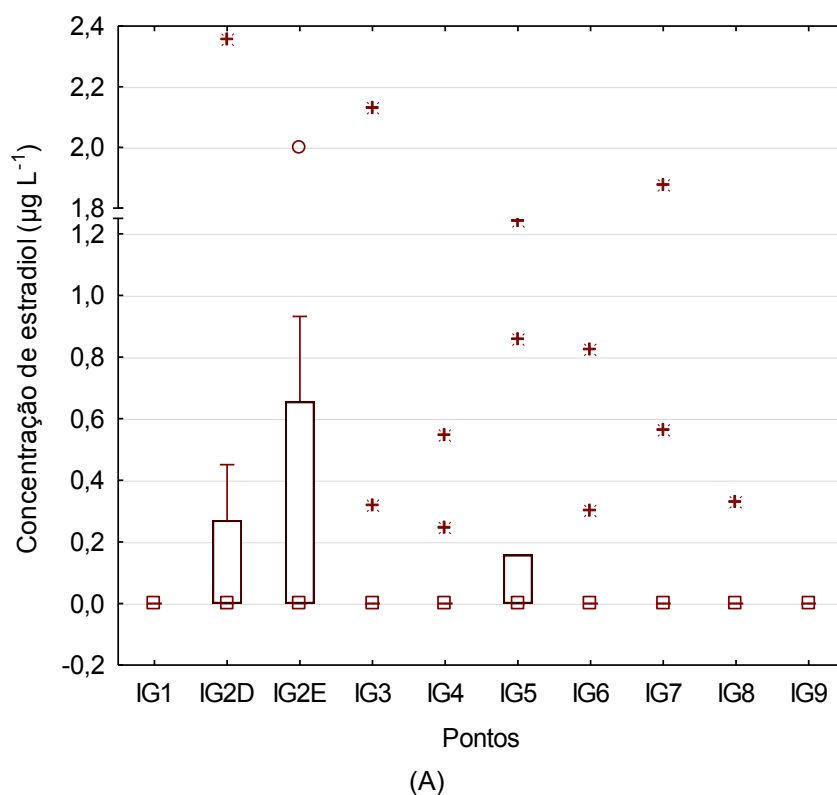
Nota: (A) Concentração de diclofenaco ao longo dos pontos de monitoramento no rio Iguaçu; (B) Concentração de diclofenaco no período das coleta em 2014 a 2017.

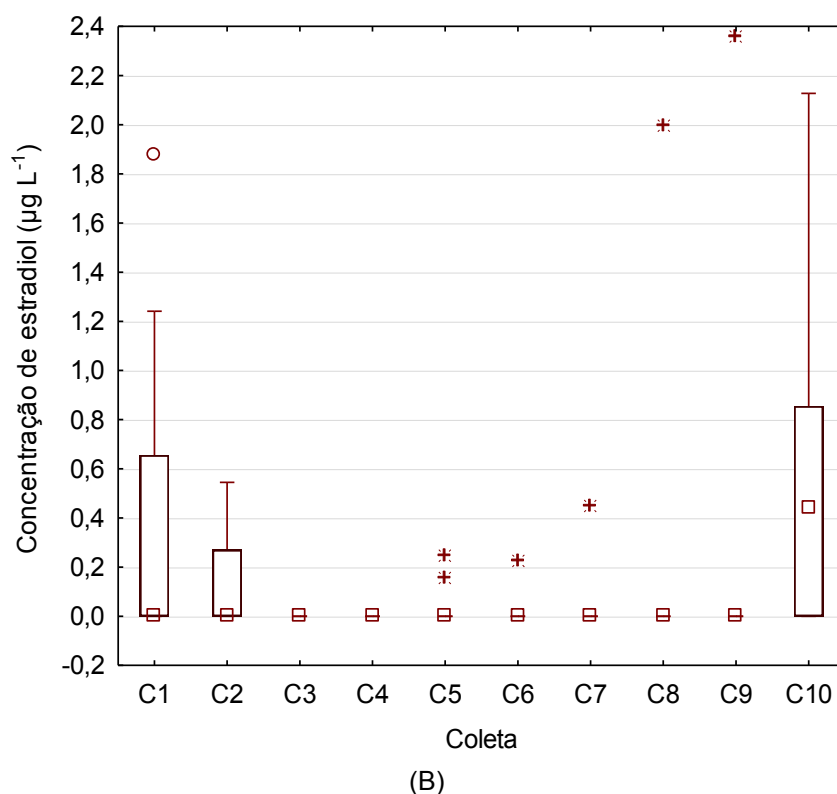
FONTES: A autora (2018)

### 3.3 2 Hormônios sexuais femininos

Para as concentrações de hormônios sexuais femininos no rio Iguaçu, demonstram picos de concentração em comum, no mesmo ponto de amostra e na mesma coleta (IG2D na coleta C9 NOV/2016), nos três compostos: Estradiol com  $2,3 \mu\text{g L}^{-1}$ ; (FIGURA 3.10); Etinilestradiol com  $3 \mu\text{g L}^{-1}$  e Estrona com  $0,83 \mu\text{g L}^{-1}$ . Mostrando menores concentrações nos pontos IG1, IG8 e IG9 destacados nos três compostos este mesmo comportamento. Comprovando a interferência dos pontos que se localizam em áreas mais urbanizadas, que possuem descarte de ETEs, e menores interferências, com concentrações menores nos pontos afastados das áreas mais urbanizadas.

FIGURA 3.10 - VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ESTRADIOL DURANTE OS PERÍODOS DAS COLETAS AO LONGO DO RIO IGUAÇU.



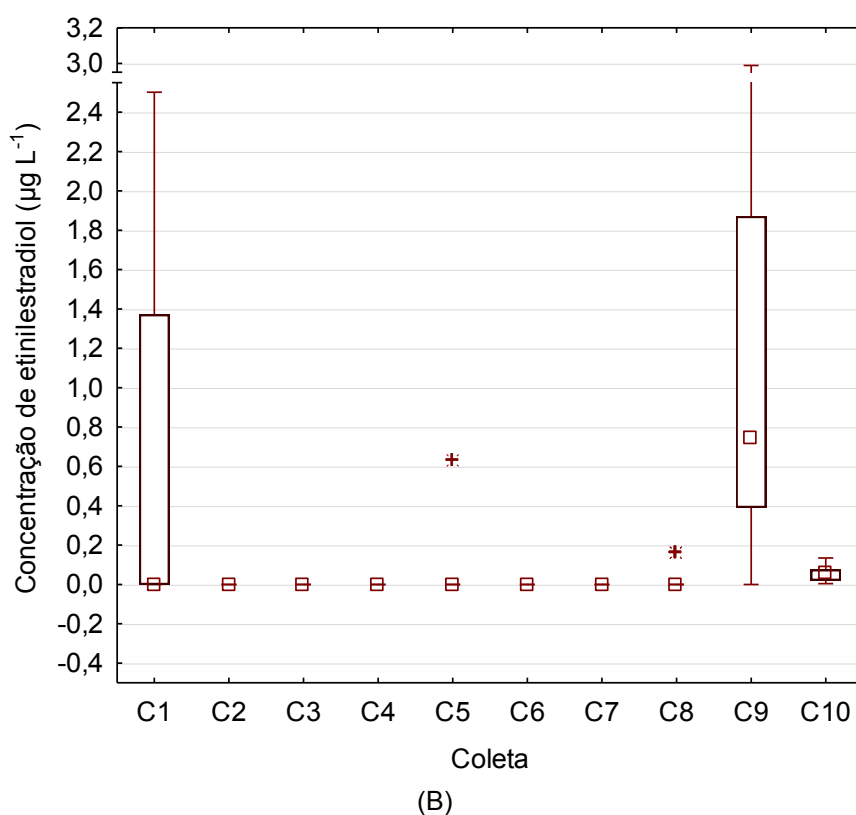
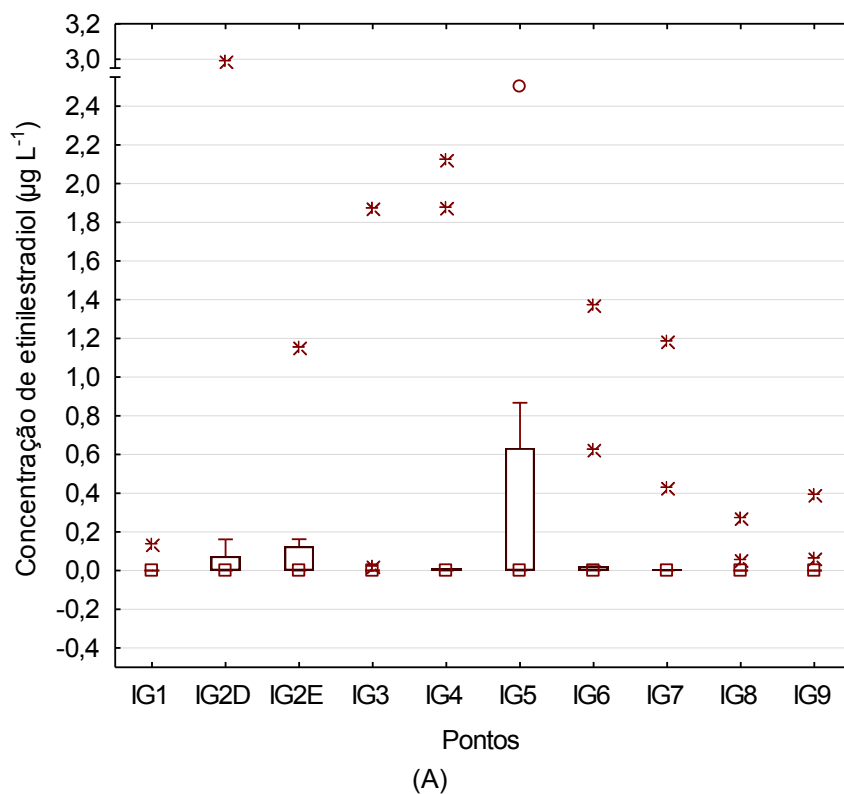


(B)  
 Nota: (A) Concentração de Estradiol (E1) ao longo dos pontos amostrados no rio Iguaçu-PR; (B) Concentração de Estradiol (E1) no decorrer das datas de coletas no período de 2014 a 2017.  
 FONTE: A autora (2018).

Para Machado et al. (2014), as concentrações de Estradiol (E2) em 2009, nos pontos IG1 e IG2, foram de  $5,85 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $6,28 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente. Em comparação com o presente estudo os valores de estradiol nos pontos IG1 e IG2, foram de LD a  $2,36 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente, mostrando diminuição das concentrações em relação aos estudos anteriores. Os limites de detecção se encontram-se no APÊNDICE 1.

Esses estrogênios vem sendo encontrados em águas superficiais e lodos de ETEs. Estradiol foi encontrado em todas as amostras com concentrações ( $0,07$  e  $9,99 \mu\text{g L}^{-1}$ ) no estudo de Cais (2016) em Alfenas MG, no Lago de Furnas. O etinilestradiol teve detecção em valores ( $0,06$  a  $0,42 \mu\text{g L}^{-1}$ ), encontrado em 80% das amostras. Já estrona não foi detectado no Lago de Furnas. Em comparação a valores no rio Iguaçu etinilestradiol, frequência de 26% das amostras (FIGURA 3.11) teve concentrações mais altas e estrona mais baixas.

FIGURA 3.11 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ETINILESTRADIOL DURANTE OS PERÍODOS DAS COLETAS AO LONGO DO RIO IGUAÇU.



Nota: (A) Concentração de Etinilestradiol ao longo dos pontos amostrados no rio Iguaçu-PR; (B) Concentração de Etinilestradiol no decorrer das datas de coletas no período de 2014 a 2017.

FONTE: A autora (2018).

Padilha e Leitzke (2013) encontraram valores de etinilestradiol em 23 vezes durante o período amostrado, o segundo hormônio detectado em maior frequência entre novembro de 2010 e junho de 2012. Assim como para Machado et al. (2014) também foi o segundo hormônio mais encontrado, com valores de <0,12 a 5,90 nos pontos monitorados do rio Iguaçu (IG1 e IG2) em fevereiro e outubro de 2009. Em comparação com o período de 2014 a 2017, do presente estudo em que o etinilestradiol teve 26% de frequência na amostragens.

Os estrogênios  $17\beta$ -estradiol (19% de frequência) e estrona (17% de frequência) (FIGURA 3.12) são hormônios sexuais femininos (HSF's) responsáveis pela manutenção da saúde de reprodução. Já o esteróide sintético  $17\alpha$ -Etinilestradiol é usado como contraceptivo. Hormônios são quimicamente muito estáveis e excretados de forma livre ou de forma conjugada. Assim os estrogênios naturais ( $17\beta$ -Estradiol e Estrona) são excretados e podem ser descartados no ambiente através de descargas de esgotos. Muitos estudos mostram a detecção destes hormônios em esgotos brutos e tratados, chegando em áreas de rios. Os principais compostos indicados como desreguladores endócrinos, que interferem na função endócrina normal da vida selvagem, são os esteróis estrogênicos  $17\beta$ -Estradiol, Estrona e  $17\alpha$ -Etinilestradiol (ALDA; BARCELÓ, 2001; AURIOL, et al., 2006; BRICIU; KOT-WASIK; NAMIESNIK, 2009; CHANG, et al., 2011; TOMŠÍKOVÁ, et al., 2012; FAYAD; PRÉVOST; SAUVÉ, 2013; MANICKUM; JOHN, 2014).

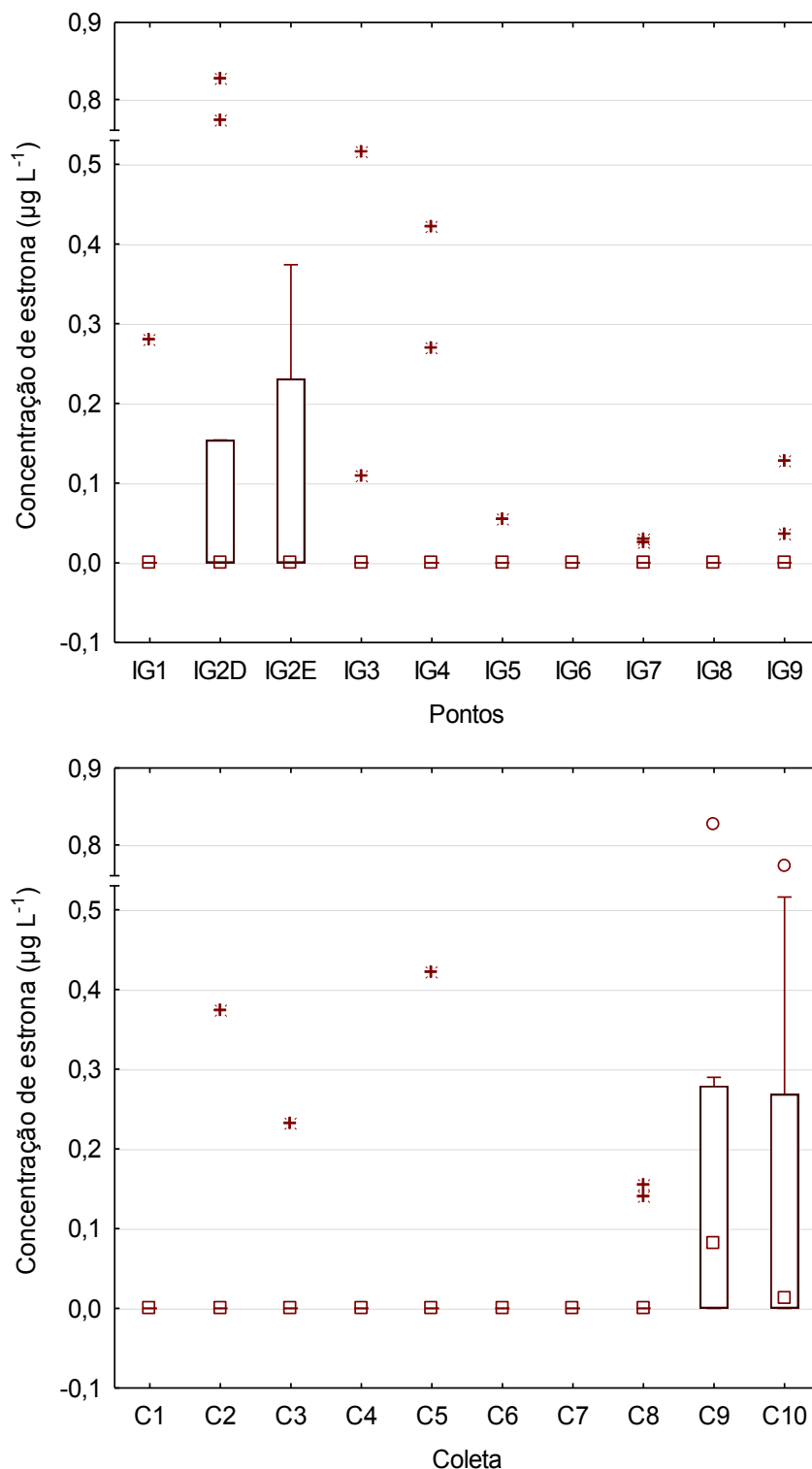
O comportamento do estradiol para os anos 2014 a 2017, é esperado já que as concentrações são baixas nos pontos menos urbanizados, como IG9, e no ponto próximo a nascente IG1. Com concentrações aumentando a partir do ponto IG2D.

Dentre os estrogênios analisados no estudo de Padilha e Leitzke, (2013) o estradiol teve detecção em maior frequência com concentrações variando de 0,26 a 7,35  $\mu\text{g L}^{-1}$ , em pontos do rio Iguaçu e rio Barigui em 2011. Isso porque o estradiol é um dos estrogênios básicos produzidos pelo corpo humano e tem grande importância no ciclo menstrual, sendo relacionado à contaminação de aporte de ETEs na região assim como no presente estudo.

Os esteróides são os principais responsáveis pelo crescimento e pela reprodução de espécies animais, sendo seus derivados sintéticos são empregados como contraceptivos, inibidores do processo de ovulação. Os hormônios sexuais naturais e sintéticos apresentam potencial interferente endócrinos e são encontrados

em ambientes aquáticos em concentrações fisiológicas, muito parecidas às encontradas no organismo (GHISELLI; JARDIM, 2007).

FIGURA 3.12 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ESTRONA DURANTE OS PERÍODOS DAS COLETAS AO LONGO DO RIO IGUAÇU.



Nota: (A) Concentração de Estrona ao longo dos pontos amostrados no rio Iguaçu-PR; (B) Concentração de Estrona no decorrer das datas de coletas no período de 2014 a 2017.

FONTE: A autora (2018).

A presença destes estrogênios no ambiente é emergente devido aos efeitos negativos sobre o ecossistema. A presença de  $17\beta$ -Estradiol e  $17\alpha$ -Ethinilestradiol no ambiente tem sido associada à feminização dos peixes, reprodução e comportamento e redução de fertilidade. Além do risco destes produtos químicos ter o potencial de bioacumular e entrar na cadeia alimentar, podendo causar danos aos seres humanos. Dessa maneira, analisando estes riscos que representam para os seres humanos e ao ecossistema, o monitoramento destes produtos para a qualidade da água com finalidade de definição de limites de descartes dos efluentes (BARREIROS et al., 2016).

### 3.4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Substâncias representativas podem, em concentrações baixas, trazer efeitos negativos ao funcionamento do meio aquático em questão, sendo elas fármacos e HSF's. No estudo, o comportamento dos fármacos foi semelhante em relação a pontos de maiores concentrações.

Contudo, em destaque o paracetamol e o ibuprofeno, que tiveram as maiores frequências (41% e 30%, respectivamente) de detecção. De maneira geral para os fármacos: AS, AAS, cetoprofeno, naproxeno e paracetamol têm-se concentrações mais baixas nos pontos IG1 e IG9, como esperado, e concentrações aumentando a partir do ponto IG2.

Para os HSF's, comportamentos característicos a realidade das ocupações das áreas. Sendo que para estradiol, pontos IG1 e IG9, com concentrações inexistentes, já que um o IG1 é na nascente e o IG9 em área menos urbanizada. Concentração maior encontrada para etinilestradiol (26% de detecção) no ponto IG2D de  $2,99 \mu\text{g L}^{-1}$  na coleta 9, novembro de 2016, também representada por período de estiagem.

Estes contaminantes são cruciais quando se trata de equilíbrio do meio aquático, tendo em vista os efeitos que podem causar na biota. Por isso se faz relevante à elaboração de banco de dados nos principais rios, como forma de informativos para futuras medidas de prevenção ou de remediação.



## 4 OCORRÊNCIA E DISTRIBUIÇÃO DE PRODUTOS FARMACÊUTICOS E DE HIGIENE PESSOAL NO RIO IGUAÇU NAS BACIAS DO ALTO E MÉDIO IGUAÇU.

### RESUMO

A qualidade da água pode ser analisada por inúmeros indicadores, os contaminantes emergentes podem ser utilizados na identificação de corpos d'água em degradação por ação antrópica, já que são em sua maioria de uso humano. Dentro desta categoria se encontram os produtos farmacêuticos e de higiene pessoal, analisados no presente estudo. Sendo eles parabenos (conservantes utilizados em muitos produtos), triclosan (conservante com ação antimicrobiana), genfibrozila e fenofibrato (fármacos reguladores lipídicos). A área de estudo no rio Iguaçu, na bacia Alto e Médio Iguaçu, localizada no estado do Paraná, passando pela Região Metropolitana de Curitiba (RMC) área de extrema importância econômica para o estado e de intensa urbanização. Os compostos foram analisados por cromatografia gasosa, com extração em fase sólida realizada previamente, as amostras são processadas em uma coluna capilar de sílica (30m x 0,25mm e 0,25  $\mu$ m de espessura), onde através do tempo de retenção e massa do composto definiu-se sua identidade. Em geral encontrou-se concentrações de parabenos e triclosan com valores aumentando a partir do ponto IG2D (ponto de influência pelo rio Atuba) área com maior concentração urbana. Dentre os parabenos os com maior frequência foram o metilparabeno e propilparabeno (71% e 68%) e o triclosan teve detecção em 97% das amostragens, números preocupantes já que principalmente o triclosan tem toxicidade comprovada, com 4,2  $\mu$ g L<sup>-1</sup> no IG5. Para os fármacos genfibrozila (80% de frequência) e fenofibrato (53% de detecção) suas concentrações comportaram-se de maneira semelhante à dos produtos de higiene pessoal.

Palavras-chave: Parabenos. Triclosan. Paraná. Rio Iguaçu. Contaminantes emergentes.

### 4.1 INTRODUÇÃO

O monitoramento sobre a qualidade da água geralmente se resume em avaliar nutrientes, poluentes microbianos, metais pesados e poluentes prioritários. Porém, recentemente vem sendo apontado como significativo uma variedade de contaminantes que podem afetar o equilíbrio aquático. Estes compostos podem ter diversas origens e concentrações baixas, da ordem de ng L<sup>-1</sup> e  $\mu$ g L<sup>-1</sup>. São denominados de contaminantes emergentes, que são comumente presentes em águas superficiais, mas só atualmente, com a evolução dos equipamentos analíticos, foram quantificadas. Os contaminantes emergentes são substâncias naturais ou sintéticas, não constam em legislações sobre qualidade do ambiente. Fármacos,

produtos de cuidados pessoais, pesticidas e hormônios são considerados contaminantes emergentes, sendo que estes contaminantes, geralmente não são degradados ou removidos nos tratamentos convencionais, podendo bioacumular em organismos e afetar a cadeia alimentar (BLASCO; DELVALL, 2008; BRAUSCH; RAND, 2011; RODRIGUEZ-NARVAEZ et al., 2017).

Neste estudo foram analisados, em amostras do Rio Iguaçu, nas áreas do Alto e Médio Iguaçu, os contaminantes emergentes: metilparabeno, etilparabeno, propilparabeno, butilparabeno, benzilparabeno, triclosan (Produtos de Higiene Pessoal), genfibrozila e fenofibrato (Fármacos).

#### 4.1.1 Produtos de Higiene Pessoal (PHP)

Os produtos de higiene pessoal são inúmeros e consumidos em grande escala pela humanidade, tais como produtos para a pele, de cuidados dentários, sabonetes, protetores solares, produtos de cabelo, dentre outros. Estes produtos, diferentes dos fármacos, não são metabolizados pelo corpo, mas eliminados, normalmente, quando se toma banho. Estes compostos ainda não tem regulamentação limitante para descarte, apesar de sua persistência e bioacumulação no meio (TERNES; JOSS; SIEGRIST, 2004; MIZUKAWA et al., 2017). Estas substâncias são os parabenos (conservantes) e triclosan (agente antimicrobiano) (PARENTE et al., 2015).

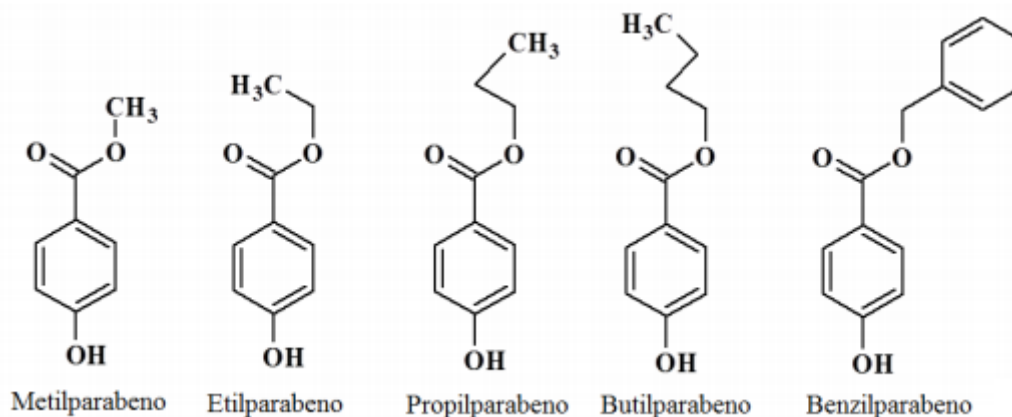
Os parabenos são compostos orgânicos da família de ésteres sintéticos de ácido p-hidroxibenzóico, largamente utilizados como conservantes de produtos de uso diário, como cosméticos, alimentos e produtos farmacêuticos. Amplamente utilizados, os parabenos são distribuídos em grandes quantidades no ambiente, em meios aquáticos por fontes de águas residuárias de origem industrial ou sanitária (domésticas) (BECERRA-HERRERA et al., 2018).

Mesmo os parabenos sendo facilmente biodegradáveis, seu uso é contínuo e amplo, estando presentes no ambiente. Os efeitos sobre saúde humana e organismos aquáticos são adversos e tem recebido atenção particular (LI et al., 2016).

Os parabenos possuem a mesma estrutura química com anel benzênico, um grupo hidroxila e um grupo éster na posição do anel aromático. Os parabenos a serem analisados neste estudo foram: metilparabeno (MePa), etilparabeno (EtPa), propilparabeno (PrPa), butilparabeno (BuPa), benzilparabeno (BzPa) (FIGURA 4.1).

Estes compostos são frequentemente encontrados em combinações em quase todos os tipos de cosméticos, maquiagens, desodorantes, géis, cremes e loções para pele (MENDONÇA, 2015).

FIGURA 4.1 - ESTRUTURAS QUÍMICAS DOS PARABENOS.



FONTE: MENDONÇA, (2015).

Segundo Chen; Chiou e Chang, (2017) desde o primeiro uso de parabenos como conservantes em 1920, foram considerados as substâncias orgânicas mais abundantes em fórmulas de produtos de cuidado pessoal. Estes ésteres alquílicos do ácido p-hidroxibenzóico, são os conservantes mais comumente utilizados em produtos cosméticos devido seu uso antimicrobiano, sua eficácia e baixos custos de produção. Sendo o metilparabeno, avaliado como o mais utilizado, além dele os: etilparabeno, propilparabeno, butilparabeno, dentre outros. Os parabenos podem destruir a membrana celular dos microrganismos, causar desnaturação de proteínas e inibir atividades enzimáticas de células microbiais, são assim usados para conservar então produtos alimentares, medicamentos e cosméticos. Porém nos últimos anos algumas pesquisas mostram que os parabenos tem efeitos semelhantes aos estrogênios, podendo assim causar danos à saúde humana.

Metilparabeno (MePa) é considerado o menos tóxico, possui menor cadeia alquílica e por isso é mais facilmente solúvel em água. Juntamente com propilparabeno, são os mais utilizados em cosméticos para conservação nos produtos (MENDONÇA, 2015).

O MePa é usado como plastificante para produtos farmacêuticos e facilita certas etapas na produção de medicamentos. Possui caráter hidrofóbico ( $\log K_{ow}$  1,96), quando comparado a outras interações, sendo mais solúvel em solventes apolares. Estando o MePa em uma amostra de água que contenha suspensões

sólidas e sedimentos, pode ocorrer maior afinidade com estas suspensões dependendo do teor de matéria orgânica presente na matéria sólida (HAMAN, et. al., 2015).

Propilparabeno é usado também como conservantes de alguns produtos, e alguns estudos indicam toxicidade deste composto sendo mutagênico e cancerígeno (LARA-VALDERRÁBANO; ROCHA; GALVÁN, 2016).

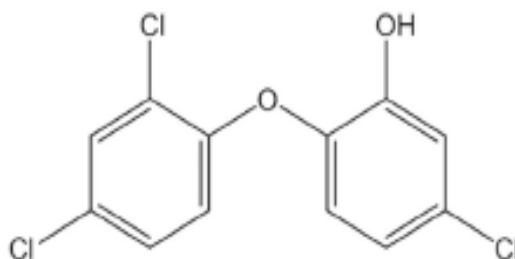
O butilparabeno é um dos parabenos que está associado à despolarização mitocondrial e esgotamento de ATP celular, através do desacoplamento da fosforilação oxidativa. Tem baixa solubilidade em água, sendo um composto não iônico, é amplamente utilizado como ingrediente desinfetante em cosméticos, medicamentos e indústria alimentícia (QIAN; GUAN; XIAO, 2008).

O benzilparabeno possui atividade antimicrobiana que aumenta à medida que o comprimento de cadeia do grupo éster aumenta, enquanto a solubilidade diminui com o aumento da corrente. O benzilparabeno tem presença de anel benzeno, que pode induzir a diferentes efeitos físico-químicos, menor solubilidade em água, maior sensibilidade à luz devido ao segundo anel de benzeno (LIN et al., 2011).

Spadoto (2017) verificou que os organismos foram altamente sensíveis a alguns parabenos (MePa e PrPa) em ambiente temperado. Em outro estudo com amostras de câncer de mama, encontrou-se quantidades de parabenos, que mesmo em baixas concentrações estimulam o crescimento celular quando combinados a outros xenoestrógenos (PARENTE et al., 2015).

O Triclosan, ou 5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi) fenol (FIGURA 4.2), de nome comercial Irgasan DP300, é um pó branco com um leve odor fenólico usado em uma variedade de produtos. Um agente antimicrobiano e conservante usado em produtos de cuidados pessoais, em pastas de dentes, detergentes, sabões, shampoos, cremes e loções para cuidado de pele. A solubilidade deste composto é de  $10^{-6}$  g mL<sup>-1</sup>, e aumenta quando seu pH se torna mais alcalino. O coeficiente de log K<sub>ow</sub> 5,4, mostra ser lipofílico. A atenção ao Triclosan se dá pelo seu potencial desregulador endócrino, principalmente na homeostase do hormônio da tireoide. A presença do Triclosan em ecossistemas aquáticos se deve por fontes de águas residuárias (MONTASERI; FORBES, 2016).

FIGURA 4.2 - ESTRUTURA QUÍMICA DO TRICLOSAN.



FONTE: MONTASERI e FORBES, (2016).

O Triclosan não tem fontes naturais conhecidas, porém estão presentes no meio ambiente através de fontes antrópicas. As concentrações acumuladas de Triclosan podem exceder no futuro o limite seguro, portanto deixando o ecossistema com risco desencadeado por variáveis externas. Estes fatores compreendem todo processo, desde a produção, mercado, atitudes de consumo, uso habitual de produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais, política ambiental, métodos de tratamento utilizados em estação de tratamento de águas residuais, fatores de degradação ambiental, processos de bioacumulação ao longo da cadeia alimentar, capacidade metabólica ou tolerância da população exposta. Isto implica no grau de risco sistemático pode ser alterado dependendo de fatores sociais, econômicos e ambientais (HUANG; ABASS; YA, 2016).

Devido à importância do recurso natural, o monitoramento e limite destes contaminantes afetam a qualidade, saúde e bem-estar do ambiente. O Triclosan é o agente antibacteriano utilizado em sabões, pastas de dentes e produtos de primeiros socorros. É um composto lipofílico estável, promovendo efeitos adversos no organismo. Indicando diminuições dos níveis de estrogênio na gravidez, alterações nos níveis de testosterona, com diminuição de produção de esperma, modificações endócrinas, diminuição da viabilidade e sobrevivência de células-tronco. Sua ação antibacteriana penetra na célula da bactéria, alveja a membrana citoplasmática e afeta a síntese de ácido ribonucleico, proteínas e ácidos graxos (MARQUES et. al., 2017).

O coeficiente de partição ( $\log K_{ow}$ ) mostra o potencial do agente químico para acumular-se em gordura animal, analisando sua distribuição entre água e sedimento. Os compostos com altos valores de  $K_{ow}$  tendem a acumular em tecidos lipídicos, esse potencial de bioconcentração das substâncias, mede quanto ela é lipofílica, capacidade de se dissolver em gorduras, óleos vegetais e lipídios. Compostos com valores altos de  $K_{ow}$  tendem a acumular em solos, sedimentos e biota. Assim

compostos com valores baixos Kow tendem a distribuir-se em água ou ar (LEO; HANSCH; ELKINS, 1971; BAIRD; CANN, 2011).

Para auxiliar o entendimento das concentrações destes produtos que se tornam poluentes em disposição no ambiente, tem-se a TABELA 4.1, de características químicas. Os valores das constantes podem ajudar a compreender as concentrações desses compostos no meio relacionando com compartimentos onde elas se encontram.

TABELA 4.1 – CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DOS PRODUTOS DE HIGIENE PESSOAL.

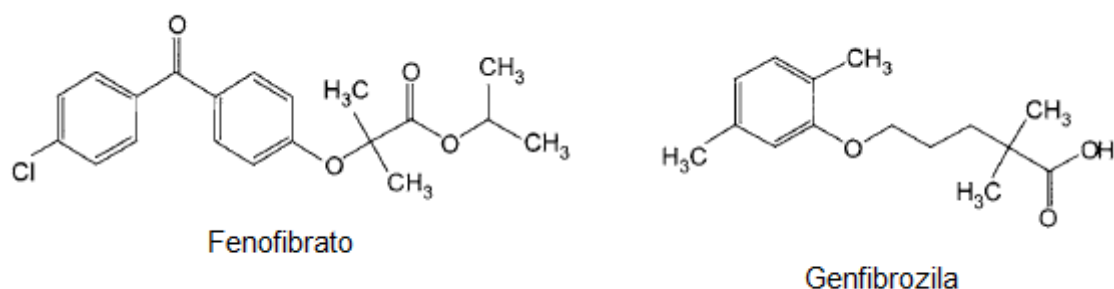
Nome (CAS)	Fórmula Química	Peso molecular (g mol <sup>-1</sup> )	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Coefficiente de partição (logK <sub>ow</sub> )	Constante de dissipação (pKa)
Metilparabeno - MePa (99-76-3)	C <sub>8</sub> -H <sub>8</sub> -O <sub>3</sub>	152,148	125,2	270,5	1,96	8,5
Etilparabeno -EtPa (120-47-8)	C <sub>9</sub> -H <sub>10</sub> -O <sub>3</sub>	166,173	117	297-298	2,47	8,34
Propilparabeno - PrPa (94-13-3)	C <sub>10</sub> -H <sub>12</sub> -O <sub>3</sub>	180,20	96,1	-	3,04	8,5
Butilparabeno - BuPa (94-26-8)	C <sub>11</sub> -H <sub>14</sub> -O <sub>3</sub>	194,227	68,5	-	3,57	8,47
Benzilparabeno - BePa	C <sub>14</sub> -H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	228,24	110	-	3,27	8,5
Triclosan (3380-34-5)	C <sub>12</sub> -H <sub>7</sub> -Cl <sub>3</sub> -O <sub>2</sub>	289,54	54-57,3	280-290	4,76	7,9

\*Nota: CAS: *Chemical Abstracts Service*  
 FONTE: <https://toxnet.nlm.nih.gov/> (2018).

#### 4.1.2 Produtos Farmacêuticos

Os fármacos de fibrilação são drogas reguladoras de lipídios, consumidos com a finalidade de regular o sangue a níveis de lipídios e colesterol. Eles incluem compostos como Genfibrozila, ciprofibrato, clofibrato, benzaifibrato e Fenofibrato. Com destaque para os fármacos Genfibrozila e Fenofibrato (FIGURA 4.3), que foram determinados no presente estudo. Sendo alguns deles encontrados em efluentes após tratamento. Os fibratos são classificados como proliferadores peroxisômicos (PPs), que aumentam o número e tamanho de peroxissomos celulares no fígado. Estes PPs estão entre os hepatocarcinógenos não genotóxicos mais difundidos, apesar do mecanismo dos hepatocarcinogenos ainda não ser completamente compreendido (TRUDEAU et. al., 2005).

FIGURA 4.3 – ESTRUTURA QUÍMICA DO FENOFIBRATO E DO GENFIBROZILA.



FONTE: TRUDEAU, et. al., 2005.

O genfibrozila, é um medicamento ácido prescrito como regulador lipídico para baixar os triglicerídeos plasmáticos. Utilizado para baixar lipoproteínas de baixa densidade e colesterol total e aumentar as lipoproteínas de alta densidade. Devido ao uso aumentado, o genfibrozila pode ser liberado para o meio ambiente por estações de tratamento de esgoto, que são uma fonte importante de descarga de poluentes. Apesar de ter uma vida útil de 15h em água, foi encontrado em concentrações de até  $19 \mu\text{g L}^{-1}$  (FANG et al., 2012) em efluentes de águas residuais e  $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$  (SANDERSON et al., 2003) em águas superficiais (HENRIQUES, et al., 2016). As características dos reguladores lipídicos estão descritos na TABELA 4.2.

TABELA 4.2 – CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DOS PRODUTOS FARMACÊUTICOS.

Nome (CAS)	Fórmula Química	Peso molecular (g mol <sup>-1</sup> )	Ponto de fusão (°C)	Coeficiente de partição (logK <sub>ow</sub> )	Constante de dissipação (pKa)
Fenofibrato (49562-28-9)	C <sub>20</sub> -H <sub>21</sub> -Cl-O <sub>4</sub>	360.83	80-81	5.19	-
Genfibrozila (25812-30-0)	C <sub>15</sub> -H <sub>22</sub> -O <sub>3</sub>	250.33	62	4.77	4.5

\*Nota: CAS- *Chemical Abstracts Service*  
 FONTE: <https://toxnet.nlm.nih.gov/> (2018).

## 4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

O desenvolvimento experimental baseou-se na utilização de métodos de detecção de parabenos, triclosan e fármacos, através da extração por meio de EFS e determinação por cromatografia gasosa GC/MS-MS. As análises foram realizadas no Laboratório de Estudos Avançados em Química Ambiental (LEAQUA) do Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBi) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), do câmpus Curitiba.

#### 4.2.1 Área de Estudo

O objeto de estudo escolhido foi o rio Iguaçu, que tem suas nascentes ao leste na Serra do Mar, passando por 1320 km até sua foz no rio Paraná. O rio Iguaçu sofre interferência por parte da cidade de Curitiba e Região Metropolitana de Curitiba (RMC), que se limita pela bacia do Alto Iguaçu, onde localiza-se parte dos pontos de monitoramento. Essa área envolve 3 milhões de habitantes, com tributários em condições menos adequadas de qualidade do recurso hídrico (FERNANDES, 2013). Dessa maneira delimitou-se outros pontos de monitoramento na área da bacia do Médio Iguaçu, que abrange região menos áreas urbanas e industriais, com finalidade de verificação da interferência que a região RMC pode causar na qualidade do rio. Sendo assim 9 pontos foram monitorados por 4 anos (FIGURA 4.4).

A RMC tem seu crescimento bem acentuado ao longo dos anos, teve uma taxa expressiva de urbanização nas décadas de 60 e 70, com 91,2% de população na área urbana em 2000. Neste ano, Curitiba teve uma população de 1,5 milhões de pessoas, 57,3% do total da RMC. Desta maneira o crescimento desta área urbana teve interferência direta na qualidade da água dos rios (SUDERHSA, 2007).

A descrição dos pontos de monitoramento (TABELA 4.3), a fim de observar a dinâmica das áreas municipais em que estão localizados os pontos de monitoramento,

TABELA 4.3 - DESCRIÇÃO DOS PONTOS DE MONITORAMENTO QUANTO A LOCALIZAÇÃO EM RELAÇÃO AOS MUNICÍPIOS.

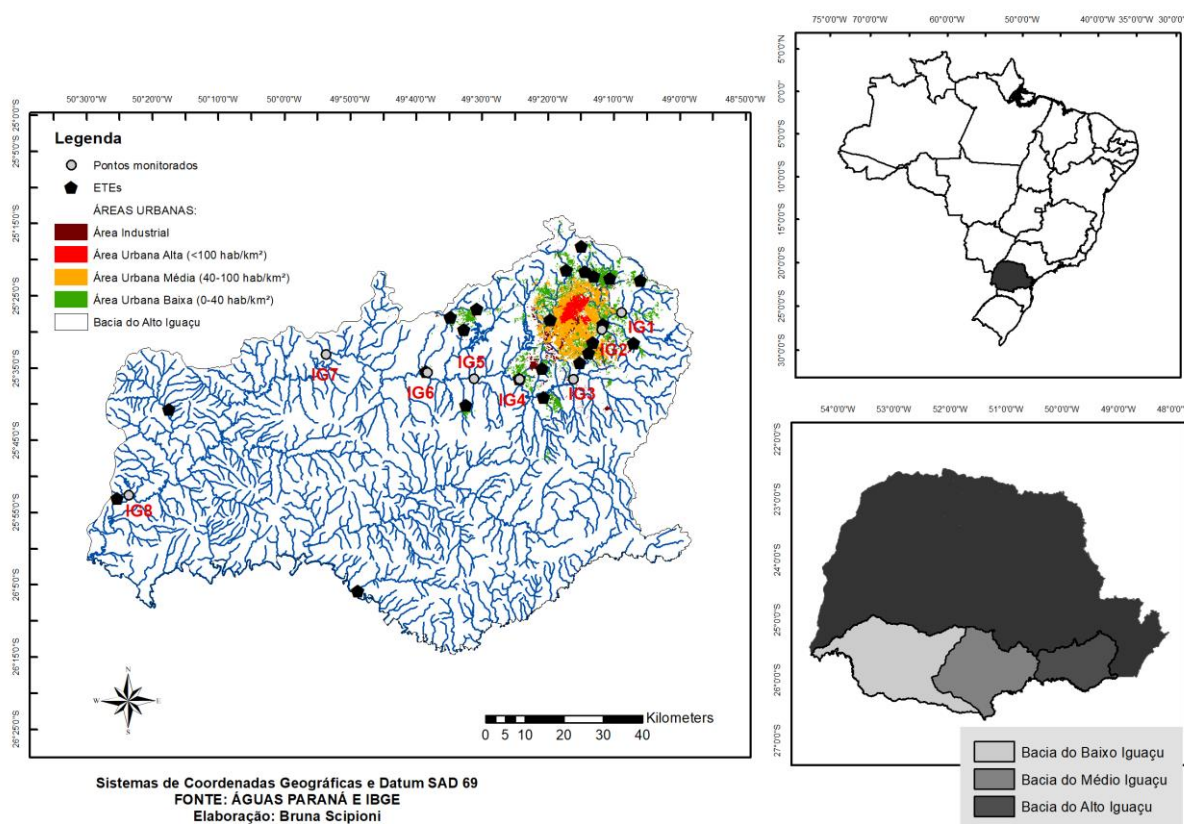
Ponto	Município	Área de drenagem (km²)
IG 1	Piraquara	282,88
IG 2 (E/D) *	São José dos Pinhais	625,53
IG 3	São José dos Pinhais	1283,65
IG 4	Araucária	2122,22
IG 5	Araucária	2577,76
IG 6	Balsa Nova	3048,69
IG 7	Porto Amazonas	3662
IG 8	São Mateus do Sul	6050
IG 9	União da Vitória	24500

Nota: Margem direita (D), margem esquerda (E).

Fonte: FERNANDES, AZEVEDO e PORTO (2014).



FIGURA 4.4 MAPA DE LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS MONITORADOS NO RIO IGUAÇU, SUB-BACIA DO ALTO IGUAÇU, PARANÁ COM DESTAQUE PARA AS ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTO E PARA AS ÁREAS URBANAS.



FONTE: A autora (2018).

#### 4.2.2 Extração e Análise Cromatográfica dos compostos emergentes

Para este estudo determinou-se coletas de monitoramento a partir de março de 2014 até abril de 2017, TABELA 4.4. Com campanhas realizadas em pelo menos 3 vezes a cada ano, com fim de analisar as interferências temporal e climáticas.

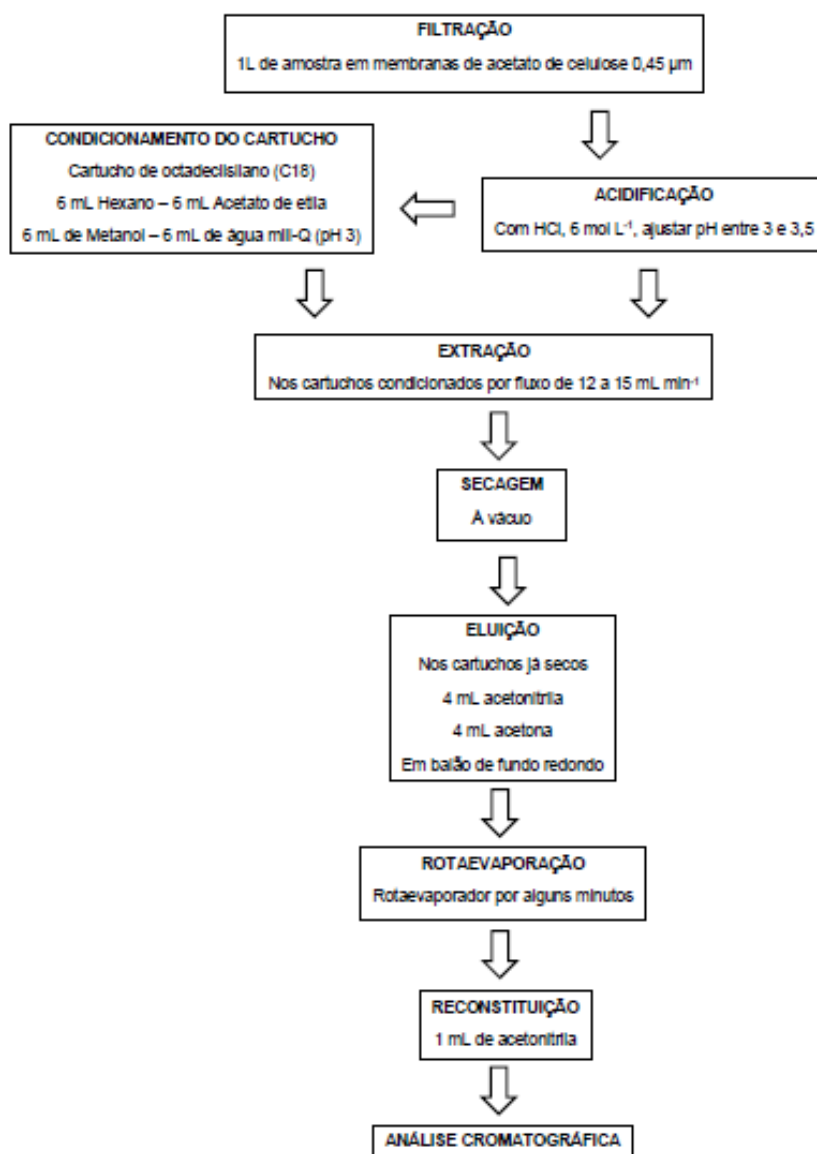
Para os PHP (Metilparabeno, Etilparabeno, Propilparabeno, Butilparabeno, Benzilparabeno, Triclosan) e os fármacos (Genfibrozila e Fenofibrato) a metodologia utilizada para sua determinação foi baseada na metodologia proposta por Mizukawa (2016). Iniciando a análise através da extração realizada pela extração em fase sólida (EFS), ilustrada pela FIGURA 4.5. Seguida da detecção por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS/MS).

TABELA 4.4 – DATAS DAS COLETAS DE MONITORAMENTO NO RIO IGUAÇU.

Coleta nº	Data
C1	31/MARÇO/2014
C2	22/JULHO/2014
C3	13/OUTUBRO/2014
C4	02/MARÇO/2015
C5	01/JUNHO/2015
C6	30/NOVEMBRO/2015
C7	14/MARÇO/2016
C8	06/JUNHO/2016
C9	21/NOVEMBRO/2016
C10	03/ABRIL/2017

FONTE: A autora (2018).

FIGURA 4.5 - FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA CROMATOGRAFIA.



FONTE: A autora (2018).

Para extração e concentração dos compostos citados, utilizou-se o volume de 1,0 litro da amostra filtrada em membranas de acetato de celulose 0,45  $\mu\text{m}$  para remover o material particulado. Com a amostra filtrada, o pH foi ajustado para 3 por meio de adição de HCl 6 mol L<sup>-1</sup> para protonar os grupos os grupos carboxílicos e hidroxílicos dos analitos.

Para o processo de extração, aplicou-se um cartucho de octadecilsilano, C18, pré-condicionado com 6 mL de hexano, 6 mL de acetato de etila, 6 mL de metanol e 6 mL de água *mili-Q* com o pH ajustado em 3. A etapa de condicionamento dos cartuchos tem como objetivo disponibilizar os sítios ativos da fase sólida para adsorver os analitos da amostra.

Após a filtração e acidificação, as amostras foram convertidas nos cartuchos condicionados com fluxo de 12 a 15 mL min<sup>-1</sup> e secadas a vácuo.

A eluição dos analitos foi realizada com uma porção de 4 mL de acetonitrila e outra de 4 mL de acetona, recolhidos em balões de fundo redondo. Após este processo de eluição, as amostras foram submetidas a secagem em rotaevaporador e reconstituídas com 1 mL de acetonitrila, e passando pelo ultrassom por 30 segundos. Anteriormente à injeção no cromatógrafo, as amostras foram derivatizadas com adição de 50  $\mu\text{L}$  N, O-Bis(trimetilsilil) trifluoroacetamida (BSTFA).

As análises em cromatografia a gás foram obtidas utilizando um sistema Agilent modelo 7890A, unido a um sistema de espectrometria de massa triplo quadrupolo modelo 700 com amostrador automático Agilent CG Sampler 80. As análises foram realizadas em uma coluna capilar de sílica HP-5Msi (30m x 0,25mm e 0,25  $\mu\text{m}$  de espessura do filme interno).

Foram injetados 2  $\mu\text{L}$  da amostra, a uma temperatura da porta de injeção de 280 °C em modo splitless. O gás de arraste utilizado foi o gás hélio, injetado a um fluxo constante de 1 mL min<sup>-1</sup>. A temperatura do forno programada em 3 rampas: 100 °C (conservando por 2 min) seguido de uma elevação de 15 °C min<sup>-1</sup> até 180 °C, 6 °C min<sup>-1</sup> até 270 °C e 5 °C min<sup>-1</sup> até 310°C, mantendo esta temperatura por 3 min. Para a análise de espectroscopia de massa foi utilizado o monitoramento de reação múltipla, com a fragmentação ocorrendo por impacto de elétrons em 70 eV. O tempo da análise totalizou 33 minutos por amostra. A linha de transferência e a fonte de ionização foram de 280 °C.

## 4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.3.1 Produtos de Higiene Pessoal

A conservação e preservação de produtos em geral é de grande importância para sobrevivência do homem. Aditivos como parabenos em produtos tem função de bloquear o crescimento de microrganismos, mantendo a aparência e sabor por mais tempo. O metilparabeno por exemplo garante proteção contra bolores, já o propilparabeno age contra leveduras (PETRUCI; CARDOSO; PEREIRA, 2011).

A utilização destas substâncias são limitadas por terem baixa solubilidade em água. As concentrações limites na produção de produtos é controlada por legislações, no Brasil pelo órgão regulador ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), que pela Resolução RDC n. 29, de 1 de junho de 2012, que aprova a Lista de Substâncias de Ação Conservante permitidas para Produtos de Higiene Pessoal, Cosméticos e Perfumes e dá outras providências. Indicando valores de produção para Parabenos de 0,4% (expresso como ácido individual) e 0,8% (expresso como ácido para misturas de sais e ésteres), e para Triclosan de 0,3% (ANVISA, 2012).

Porém os limites de descarte e coleta da água que passa por esses processos de produção não tem legislação que regule, assim não há um monitoramento da quantidade destes produtos chega ao ambiente aquático. As concentrações de alguns parabenos no rio Iguaçu, por exemplo, mostram concentrações entre LD– 1,43  $\mu\text{gL}^{-1}$  (MePa, EtPa, PrPa e BuPa), e concentrações entre LD – 4,86  $\mu\text{gL}^{-1}$  para BzPa (APÊNDICE 1).

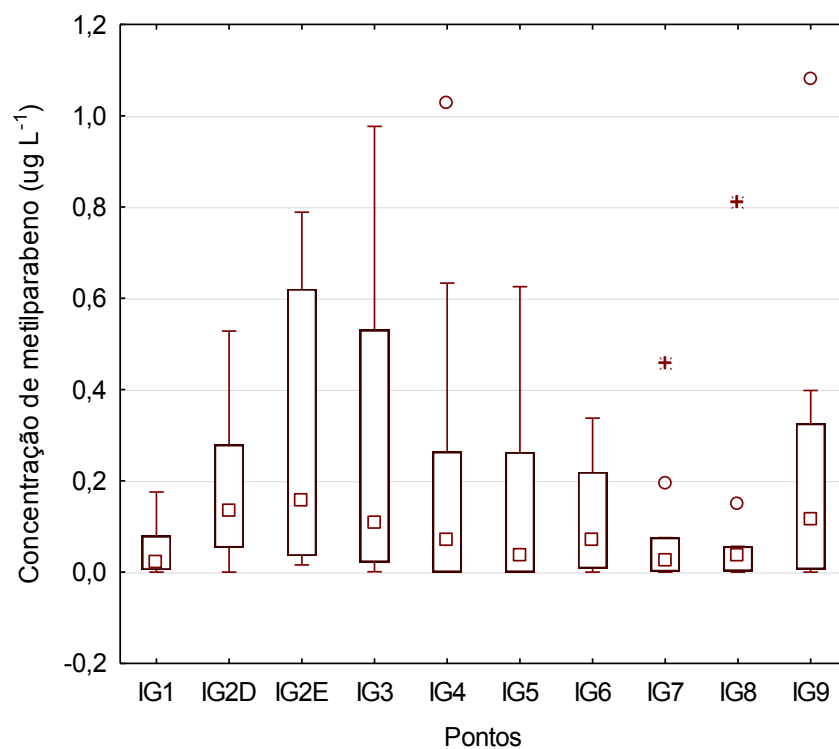
O metilparabeno e propilparabeno são os mais utilizados entre os parabenos e normalmente são usados em conjunto devido à sinergia e efeitos conservantes, por sua ampla utilização e resistência à degradação antimicrobiana (PECK, 2006). Sendo encontrados nos ambientes concentrações de metilparabeno (FIGURA 4.6) tem-se valores que chegam até 1,080  $\mu\text{gL}^{-1}$ . Metilparabeno, com 71% de frequência em todas as amostras, tem seus picos de concentração principalmente nos pontos IG2E na coleta C2 (0,79  $\mu\text{gL}^{-1}$ ), no ponto IG4 na coleta C3 (1,03  $\mu\text{gL}^{-1}$ ) e no ponto IG9 na coleta C3 (1,08  $\mu\text{gL}^{-1}$ ). Já o propilparabeno, que foi o segundo parabeno detectado com 68% de frequência, justificado pela ampla utilização destes parabenos para conservação de produtos.

Derisso (2017) encontrou valores de metilparabeno em águas de rios em São Carlos, SP e em esgoto bruto e tratado. Sendo os valores em rios de  $0,19 \mu\text{gL}^{-1}$  a  $0,28 \mu\text{gL}^{-1}$  em abril de 2016. Em comparação aos valores encontrados no rio Iguaçu, que conta com concentrações máximas de  $1,03 \mu\text{gL}^{-1}$  no ponto IG4 e de  $1,08 \mu\text{gL}^{-1}$  no ponto IG9 encontrados na coleta 3 em outubro de 2014, que como mencionado no CAPÍTULO 1 não teve precipitação, indicando que nos períodos de chuvas podem estar ocorrendo diluições.

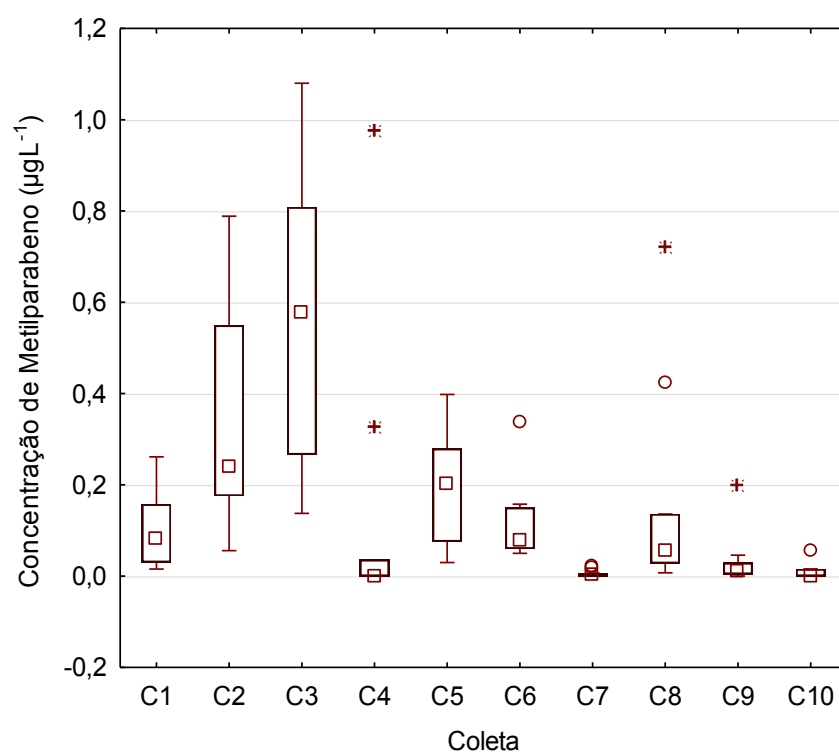
Santos et al. (2016) obtiveram como resultados baixas concentrações de etilparabeno em afluentes e no rio Iguaçu nos anos de 2011 e 2012, sugerindo que este composto é menos utilizado para conservação de produtos de higiene, ou pela sua maior degradação. No rio Iguaçu já em coletas de 2014 a 2017, neste caso nota-se uma concentração baixa também, em relação aos outros compostos, podendo ser associado a mesma justificativa. Com concentrações de etilparabeno, que teve 40% de frequência, mais altas nos pontos IG2E ( $0,27 \mu\text{gL}^{-1}$ ), e IG5 ( $0,54 \mu\text{gL}^{-1}$ ) (FIGURA 4.7).

As concentrações do propilparabeno (FIGURA 4.8) não ultrapassaram o valor de  $0,966 \mu\text{gL}^{-1}$ , no ponto IG5 na coleta 1, em março de 2014. Tem valores mais altos a partir do ponto IG2E, mostrando a interferência da área urbana nesta região. A combinação de metilparabeno e propilparabeno podem causar algumas alergias, além disso o propilparabeno é associado a alteração da função reprodutiva masculina, com redução de esperma, diminuição do espermatozoide e dos níveis de testosterona. A combinação destes dois parabenos citados pode resultar na persistência e no acúmulo dos mesmos (BALBANI; STELZER; MANTOVANI, 2006; ALVES DA SILVA, et al., 2008; MACHADO, 2010).

FIGURA 4.6 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE METILPARABENO, CONSIDERANDO TODAS AS COLETAS, AO LONGO DO RIO IGUAÇU.



(A)

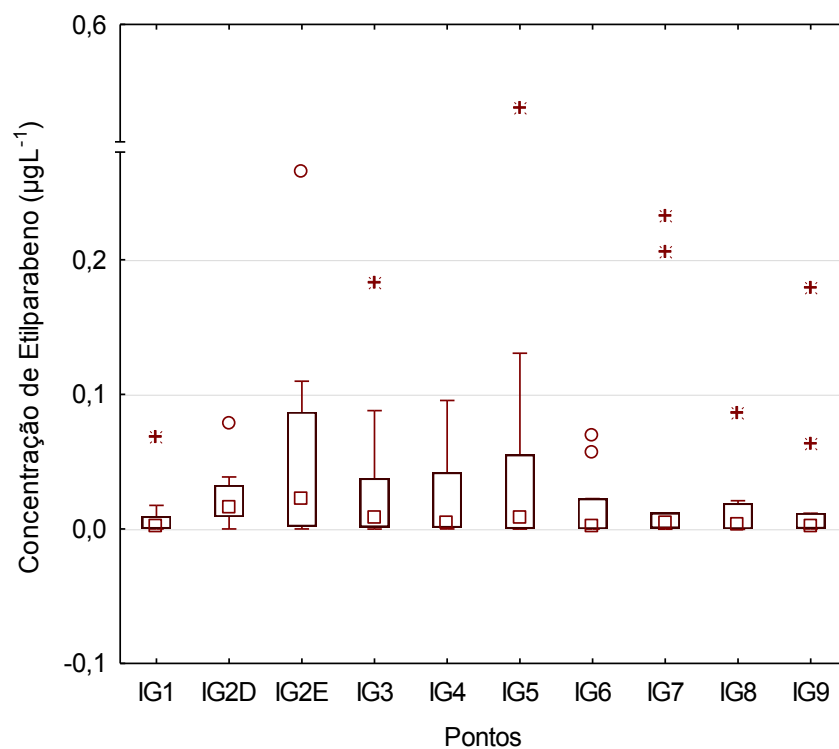


(B)

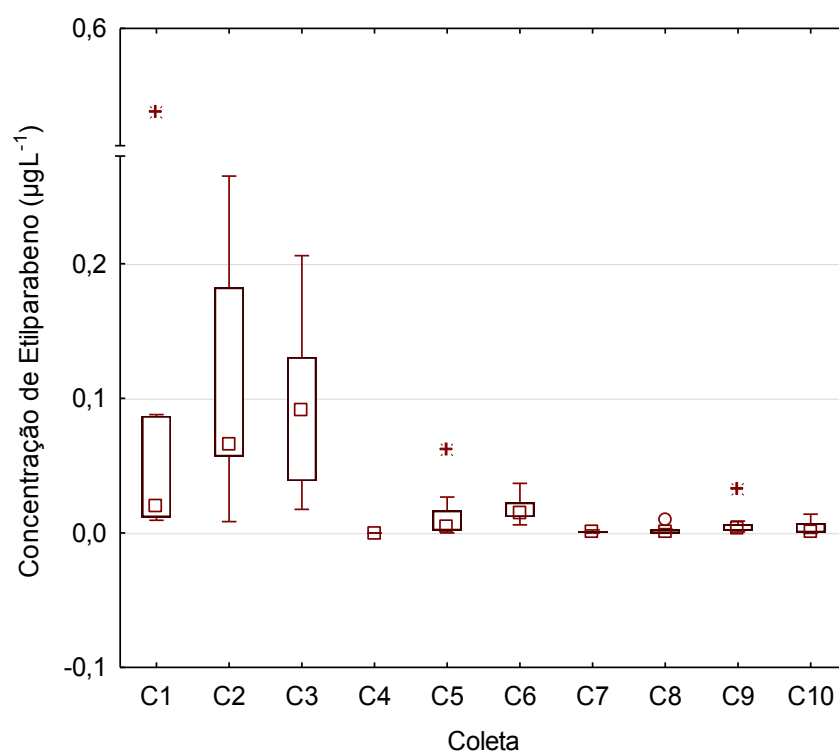
Nota: (A) Concentração de metilparabeno ao longo dos pontos monitorados no rio Iguaçu; (B) Concentração de metilparabeno nas datas de coleta nos períodos de 2014 a 2017.

FONTE: A autora (2018).

FIGURA 4.7 - VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ETILPARABENO, CONSIDERANDO TODAS AS COLETAS, AO LONGO DO RIO IGUAÇU.



(A)

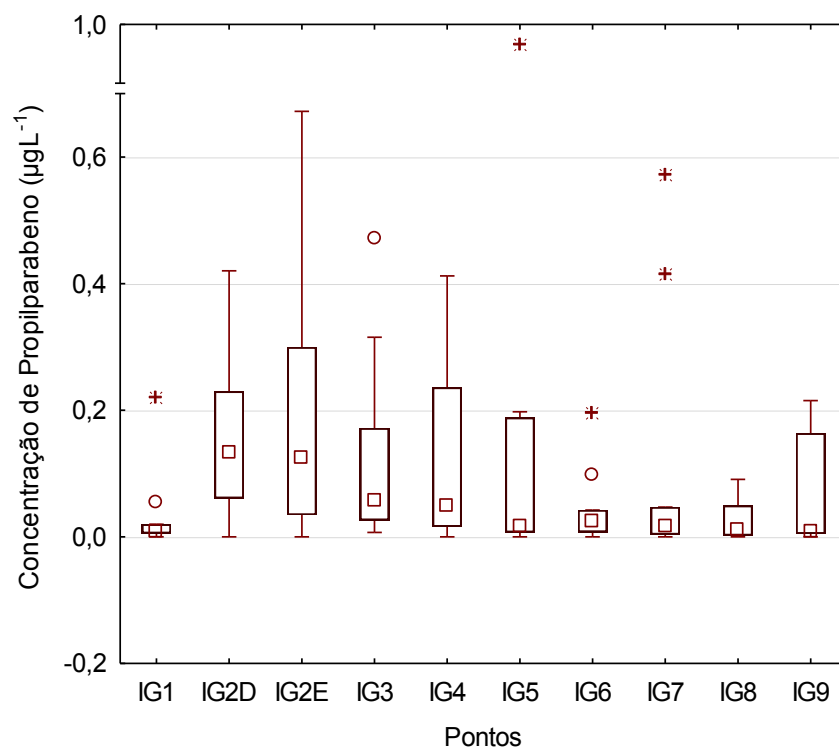


(B)

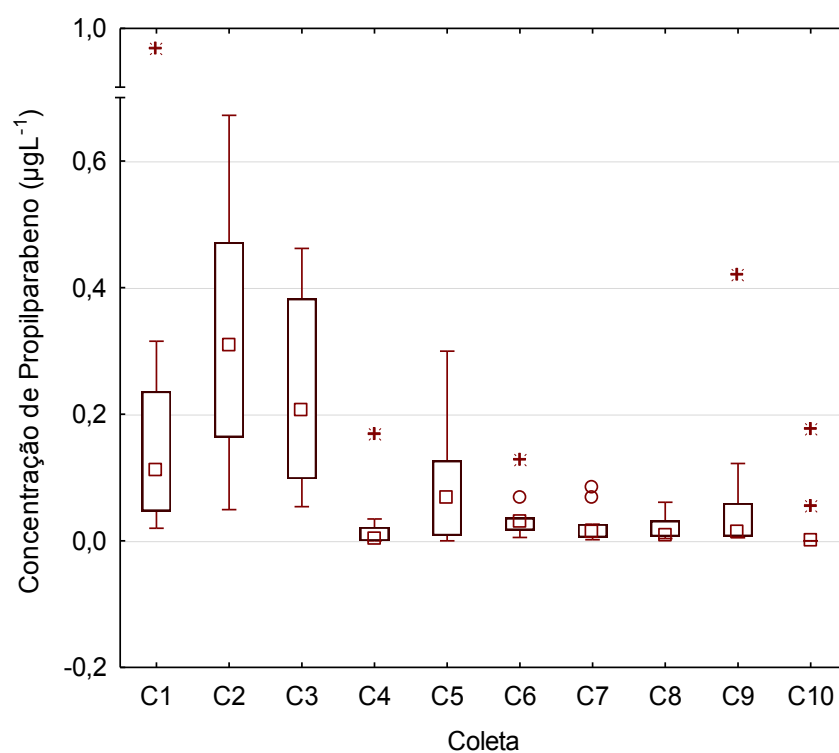
\*Nota: (A) Concentração de etilparabeno ao longos dos pontos de monitoramento no rio Iguaçu; (B) Concentração de etilparabeno nas datas de coletas no período de 2014 a 2017.

FONTE: A autora (2018).

FIGURA 4.8 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PROPILPARABENO, CONSIDERANDO TODAS AS COLETAS, AO LONGO DO RIO IGUAÇU.



(A)



(B)

Nota: (A) Concentração de propilparabeno ao longos dos pontos amostrados no rio Iguaçu; (B) Concentração de propilparabeno durante as datas das coletas no período de 2014 a 2017.

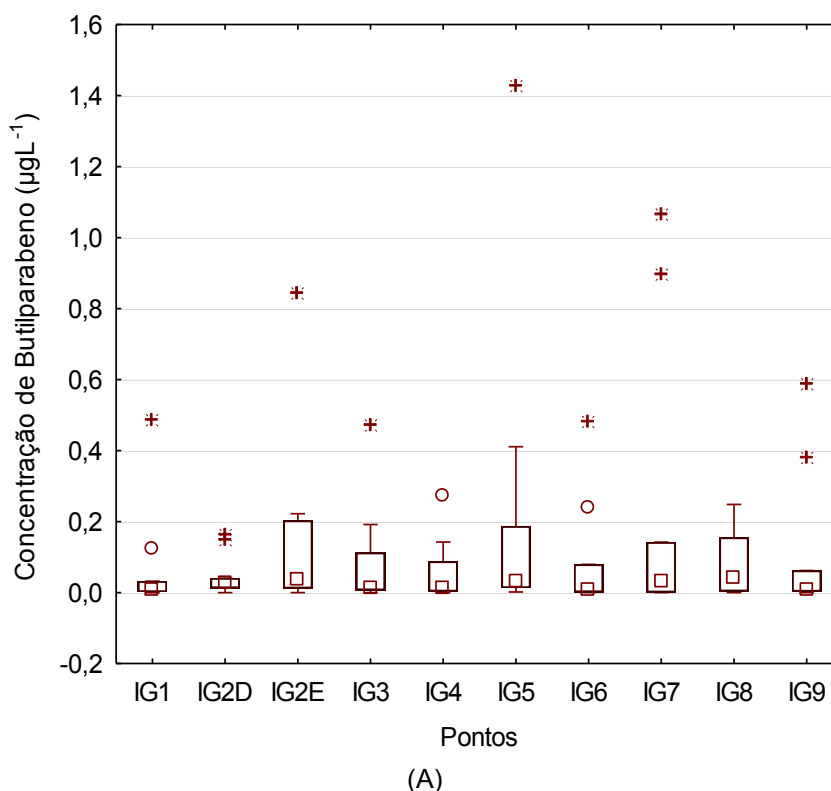
FONTE: A autora (2018).

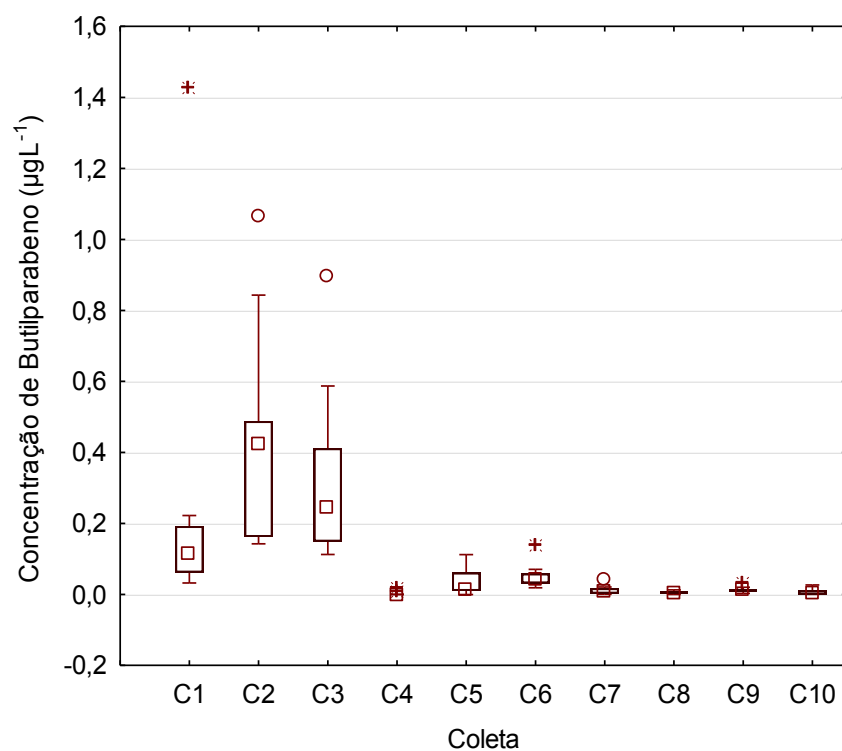


O etil e butilparabeno (FIGURA 4.9) são encontrados mais raramente e em concentrações menores. Muitos estudos mostram que independente do sistema de tratamento utilizado nas ETEs. A eficiência de remoção dos parabenos é maior de 90%, reduzindo significativamente a concentração desses compostos. Porém após o tratamento ainda é possível encontrar, principalmente, metil e propilparabeno (DERISSO, 2017). Notou-se que as concentrações de butilparabeno (62% de frequência) mais altas entre os pontos IG2E e IG7, com pico de concentração no ponto IG5 ( $1,43 \mu\text{g L}^{-1}$ ), com maiores concentrações determinadas nas coletas C1 (março de 2014) e C2 (julho de 2014).

O Benzilparabeno (FIGURA 4.10) (52% de frequência nas amostras) apresentou concentrações maiores na coleta C3 ( $4,86 \mu\text{g L}^{-1}$ ), no ponto IG7, comportamento este que pode ser relacionado a esta coleta estar datada em uma época de estiagem, como exemplificado no CAPÍTULO 1.

FIGURA 4.9 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE BUTILPARABENO, CONSIDERANDO TODAS AS COLETAS, AO LONGO DO RIO IGUAÇU.



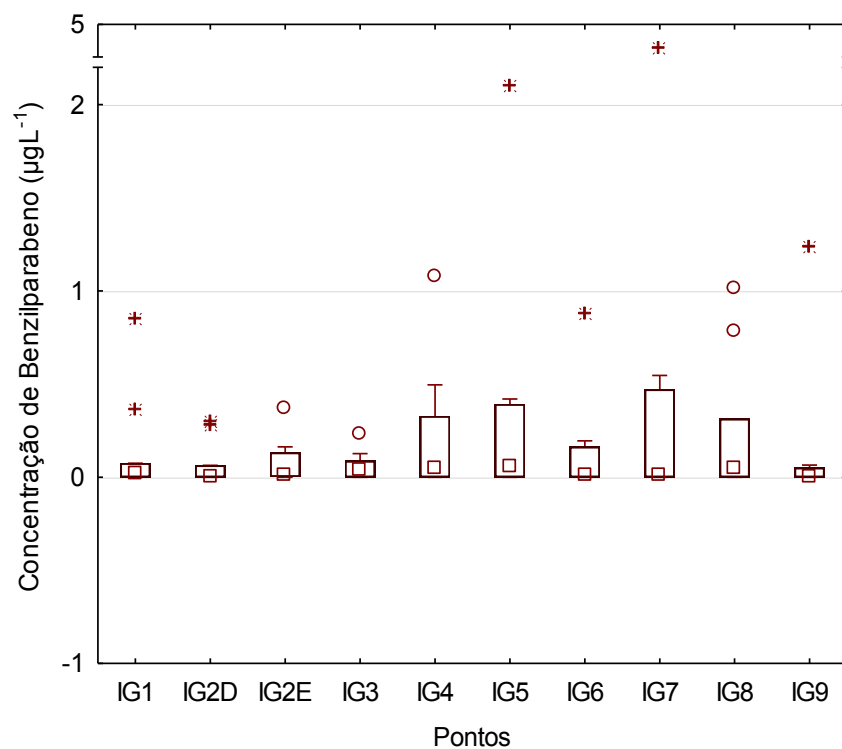


(B)

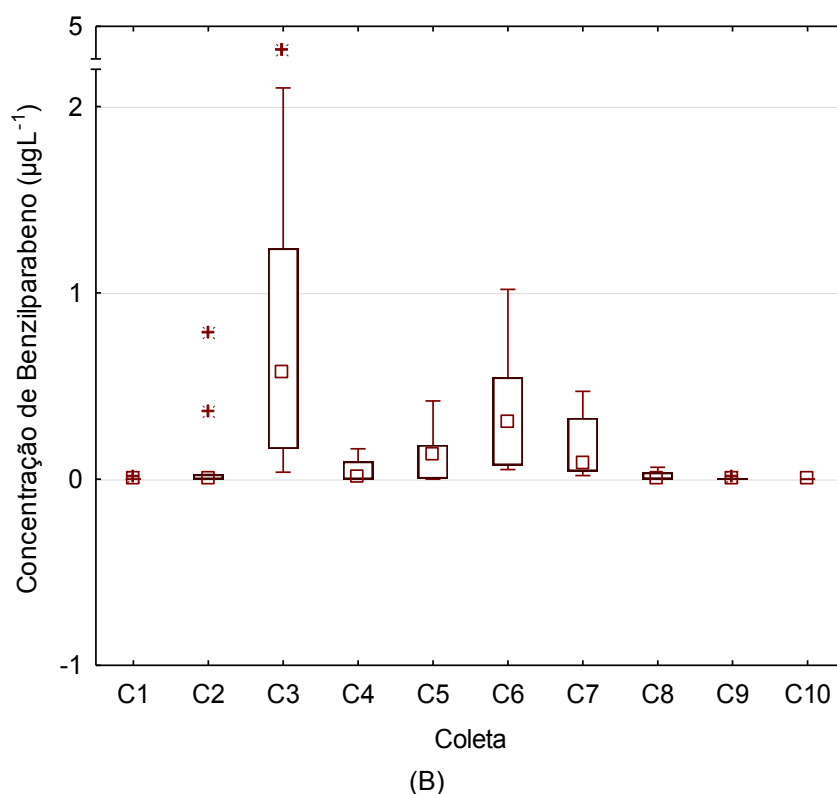
Nota: (A) Concentração de butilparabeno ao longos dos pontos de monitoramento no rio Iguaçu; (B) Concentração de butilparabeno nas datas de coletas no período de 2014 a 2017.

FONTE: A autora (2018).

FIGURA 4.10 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE BENZILPARABENO, CONSIDERANDO TODAS AS COLETAS, AO LONGO DO RIO IGUAÇU.



(A)



(B)  
 Nota: (A) Concentração de benzilparabeno ao longo dos ponto monitorados no rio Iguaçu; (B) Concentração de benzilparabeno nas datas de coleta no período de 2014 a 2017.  
 FONTE: A autora (2018).

Segundo Montaseri e Forbes (2016), estudos realizados na Espanha e EUA, de testes de ecotoxicidade, o Triclosan é muito tóxico para diferentes espécies. Além disso avaliações sobre sua persistência, bioacumulação e ecotoxicidade demonstram que o Triclosan é persistente e tóxico, porém não bioacumulável.

Mizukawa (2016) detectou concentrações de Triclosan (FIGURA 4.11) em rios das principais sub-bacias do alto Iguaçu, nos anos de 2014 e 2015. Nos rios Atuba, Palmital e Belém as concentrações variaram entre 0,02 - 8,45; 0,02 - 10,3; 0,11 - 7,51 ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ), respectivamente, verificando diminuição das concentrações nas ultimas coletas de 2015.

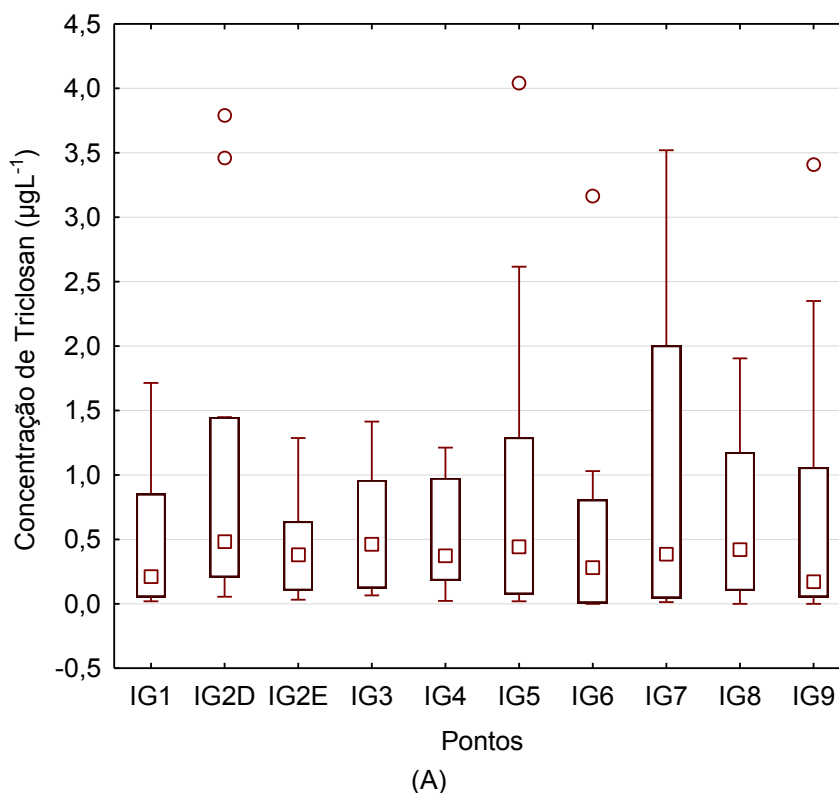
Para as concentrações no rio Iguaçu, que recebe interferência dos rios Atuba e Belém, observou-se concentrações de Triclosan que não passam do valor de 4,04  $\mu\text{g L}^{-1}$ , no ponto IG5 (março de 2014) assim como os valores diminuíram nos anos de 2015, 2016 e 2017. A frequência encontrada para o triclosan foi a maior para os produtos de higiene pessoal, de 97% de detecção, número preocupante já que este produto tem risco comprovado por alguns estudos. Para Santos et al. (2016) que avaliaram o risco do triclosan em alguns organismos, analisaram que as concentrações elevadas de triclosan tem quocientes de risco para toxicidade aguda

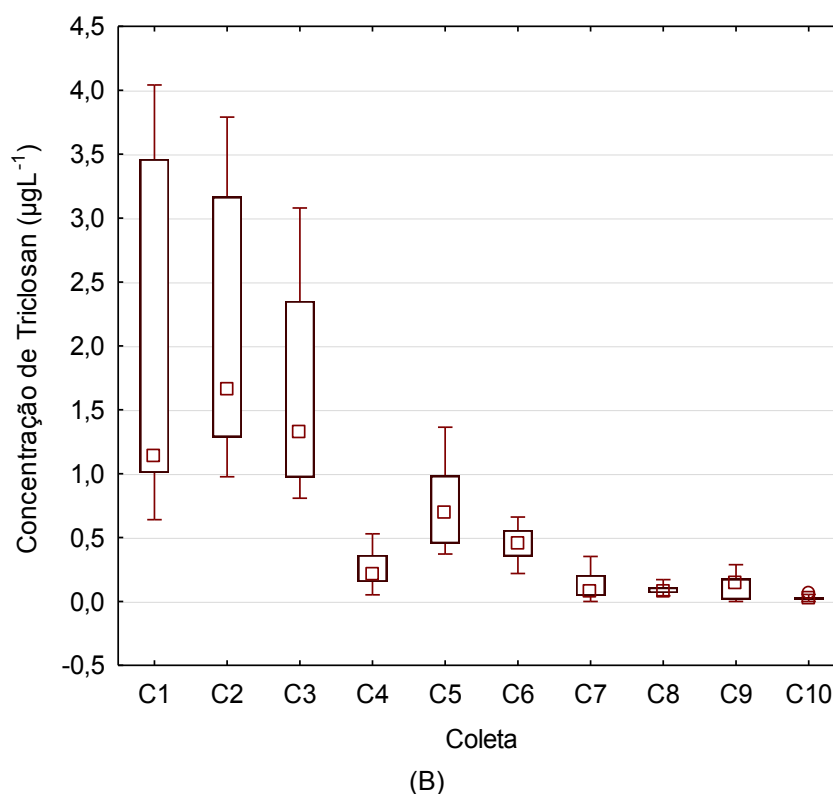
maiores que 1, principalmente para algas. Assim como para toxicidade crônica, para a maioria dos organismos relacionados o risco foi considerado moderado.

Assim como analisado por Mizukawa (2016), o triclosan apresentou índices de quociente de risco de aproximadamente 10 a 1000 vezes mais altos que os outros compostos analisados, tendo assim contribuição maior de risco que as outras substâncias.

Observou-se também maiores concentrações destes compostos a partir do ponto IG2D, mostrando a interferência do rio Atuba, que desagua nesta margem. Assim como aumento também de concentrações no ponto IG5, que sofre interferência do rio Belém e Barigui. Interferências estas que são consequências de uma área bastante ocupada por população urbana, além de grande concentração de áreas industriais, podendo estes aumentos de concentração, possivelmente, causada por contribuições de ETEs que estão localizadas nas proximidades.

FIGURA 4.10 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE TRICLOSAN, CONSIDERANDO TODAS AS COLETAS, AO LONGO DO RIO IGUAÇU.





(B)  
 Nota: (A) Concentração de triclosan ao longo dos pontos de monitoramento no rio Iguaçu; (B) Concentração de triclosan nas datas da coleta no período de 2104 a 2017.  
 FONTE: A autora (2018).

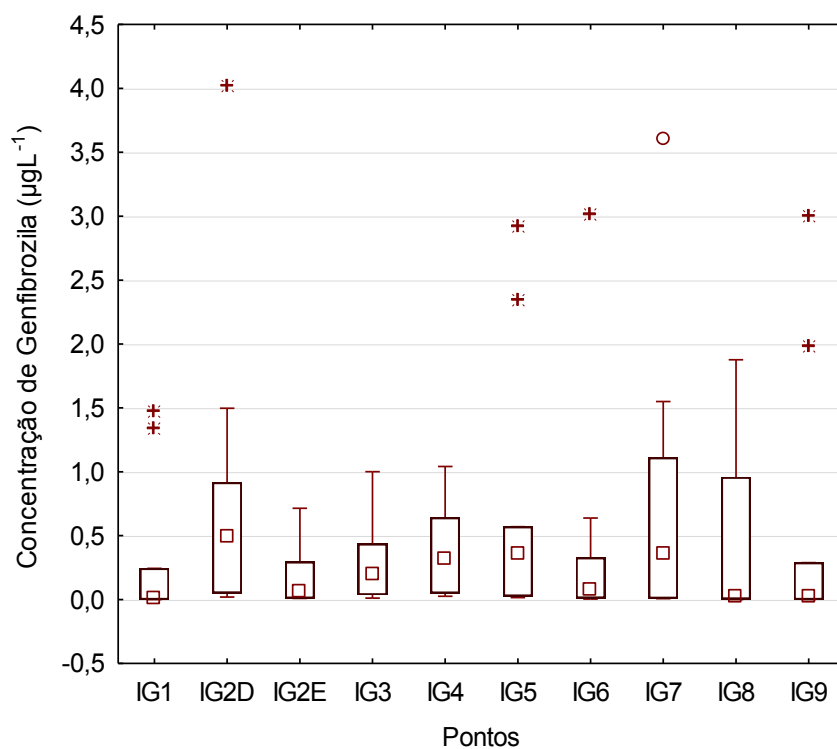
#### 4.3.2 Produtos Farmacêuticos

Segundo Oliveira et al., (2015) a genfibrozila, é utilizado como agente lipídico modificador, é considerada com fator de risco médio para o ambiente classificado de acordo com o quociente de risco.

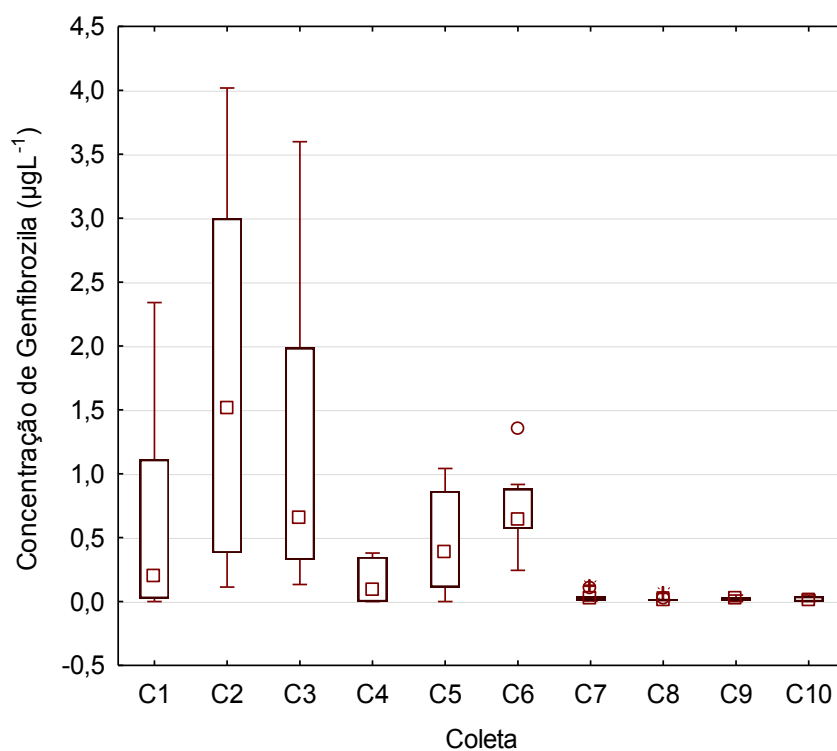
Dessa maneira, tem-se na FIGURA 4.12, concentrações de genfibrozila em quantidades de concentrações maiores de até  $4 \mu\text{g L}^{-1}$ , nas primeiras coletas, datadas em 2014. Sua frequência de detecção foi de 80% nas amostragens, valor relevante já que trata-se de um composto com potencial risco.

Analisando somente as coletas dos anos 2015 a 2017 (FIGURA 4.12) tem-se que as concentrações diminuíram em relação ao ano de 2014, não passando de  $1,35 \mu\text{g L}^{-1}$ , no ponto IG8, coleta C6 (novembro de 2016). Foi observado também que as concentrações diminuem em relação aos anos de 2015 e 2016, sendo em 2015 maiores.

FIGURA 4.11 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE GENFIBROZILA, CONSIDERANDO TODAS AS COLETAS, AO LONGO DO RIO IGUAÇU.



(A)



(B)

\*Nota: (A) Concentração de genfibrozila ao longo dos pontos de monitoramento no rio Iguaçu; (B) Concentração de genfibrozila nas datas de coleta no período de 2014 a 2017.

FONTE: A autora (2018).

Foi verificado também que há menores concentrações nos pontos IG1 e IG9, comprovando a interferência da área mais urbanizada RMC, que sofre uma diluição no ponto IG9, por efeito de maiores vazões (CAPÍTULO 1).

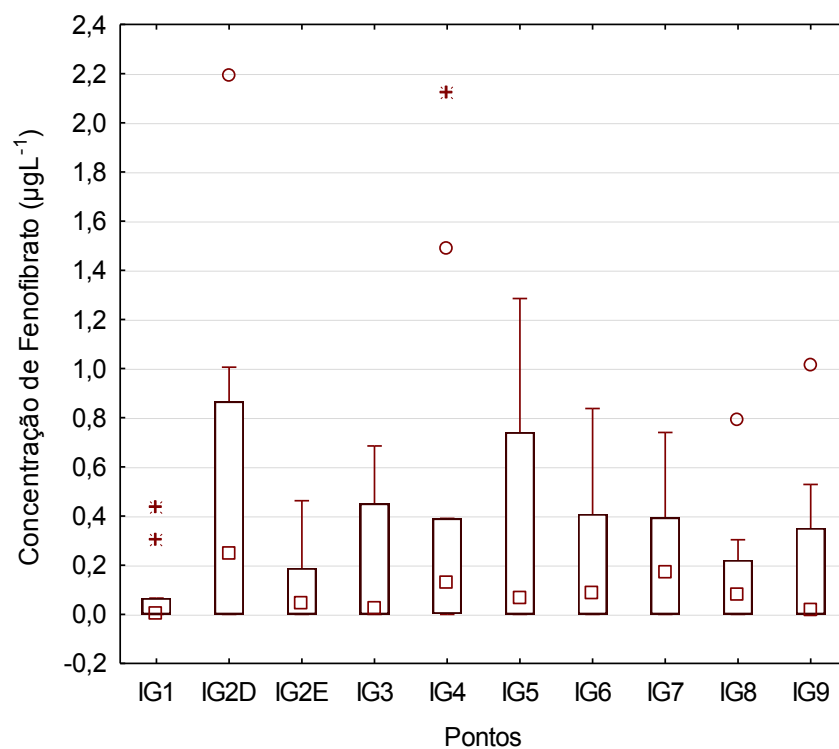
Vasquez-Roig, Blasco e Picó, (2013), comparam concentrações médias de fenofibrato em 7 estudos (4 na Espanha, 1 em Portugal e 2 na China), e encontrou concentração de  $4 \text{ ng L}^{-1}$  somente em um estudo da Espanha em áreas aquáticas. Concentrações estas encontradas muito menores que a realidade do rio Iguaçu.

Assim como a genfibrozila, o fenofibrato (53% de frequência) (FIGURA 4.13) teve concentrações maiores nas coletas de 2014. Com valores maiores na coleta C2, ponto IG2D, com  $2,1 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$ , assim como na coleta C6, no ponto IG4, mostrando a interferência da área urbana bastante densa próxima a estes pontos (CAPÍTULO 1).

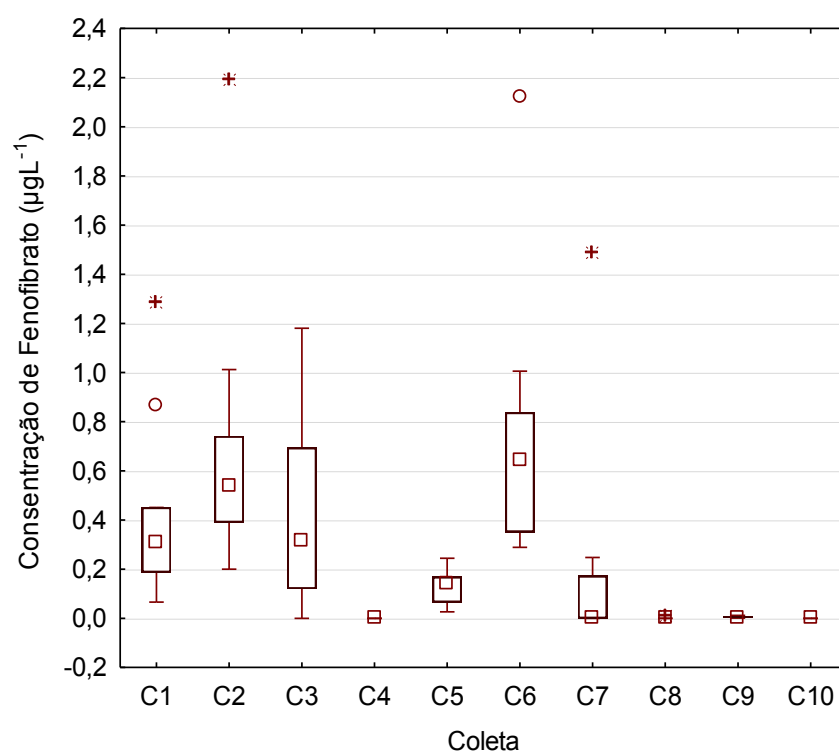
Ao analisar as concentrações de fenofibrato com a genfibrozila, ambos tem comportamento semelhante já que são medicamentos com funções semelhantes, reguladores lipídicos, tem-se uma diminuição das concentrações para fenofibrato a partir do ano de 2015

A contaminação causada por fármacos em meio aquático tem sido reconhecida como um problema ambiental. Levando a cada vez mais estudos para descrever o comportamento de fármacos ativos, resistentes à degradação, altamente persistentes em água com potencial de causar efeitos diversos na comunidade aquática, com consequência de impacto negativo para saúde humana (RIVERA-UTRILLA et al.,2013).

FIGURA 4.12 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE FENOFIBRATO, CONSIDERANDO TODAS AS COLETAS, AO LONGO DO RIO IGUAÇU.



(A)



(B)

Nota: (A) Concentração de fenofibrato ao longo dos pontos de monitoramento no rio Iguaçu; (B) Concentração de fenofibrato nas datas de coleta no período de 2014 a 2017.

FONTE: A autora (2018).



#### 4.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Considerando as análises feitas e as concentrações altas em determinados pontos de relevância no rio Iguaçu, a preocupação com as contaminações de ordem antrópica trazem alerta. Sabendo que produtos farmacêuticos e de higiene pessoal são de uso quase que exclusivo humano, e que alguns estudos destacam sua toxicidade em organismos vivos, é relevante ter avaliações como estas.

Para os produtos de higiene pessoal, como os parabenos encontrou-se concentrações em geral de até  $1,5 \mu\text{g L}^{-1}$ , com frequências maiores para metilparabeno e propilparabeno, que são mais usados na produção. Destacando concentrações maiores a partir do ponto IGD, que sofre influência de rios com ETES instaladas.

Assim como a frequência encontrada para triclosan de 97%, concentrações aumentando a partir do ponto próximo a áreas urbanas mais densas, além de destacar pontos localizados próximos a ETES. Dados estes preocupantes já que há estudos que comprovam a toxicidade deste composto em organismos vivos de todas as escalas da cadeia alimentar.

Para os fármacos genfibrozila e fenofibrato, detectou-se concentrações entre  $3 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $2,12 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente. Sendo que o comportamento geral foi de um decréscimo das concentrações de 2014 para 2015 e 2016.

De modo que estes resultados e análises mostram a condição de degradação que se estabelece em algumas regiões do rio Iguaçu e principalmente na área da bacia do Alto Iguaçu. Estas localidades sofrem interferência de áreas urbanas, da RMC, que com a grande demanda populacional de abastecimento, causam uma supressão do recurso hídrico tanto com diminuição de qualidade, quanto de quantidade.

## 5 CONCLUSÃO GERAL

Considerando a importância crucial da água, a qualidade de rios que nos permeiam torna-se cada vez mais assunto de relevância. Neste contexto está a preocupação com rios em localidades de densa urbanização, como é o caso do rio Iguaçu, no Paraná.

O rio Iguaçu é o rio de maior influência no estado do Paraná, percorre o estado inteiro, passando por regiões de importância econômica, como a Região Metropolitana de Curitiba (RMC), tanto para o abastecimento público quanto de produção energética.

O presente trabalho relacionou uma série de dados da região da bacia do Alto e Médio Iguaçu com concentrações de diversos compostos de interesse para a qualidade da água, com destaque aos contaminantes emergentes, relacionados em sua maioria com o descarte de efluentes.

Para a análise entre os nutrientes e cafeína, traçador antrópico, obteve-se informações de interferência antrópica a partir o ponto IG2D, detectando maiores concentrações dos compostos a partir deste ponto, com diminuição nos pontos localizados em áreas menos urbanizadas. Cafeína teve frequência de amostragem de 82% em todas as coletas, segunda frequência mais alta entre os contaminantes emergentes.

Para a interpretação dos dados de fármacos e hormônios sexuais femininos, as concentrações comportaram-se de maneira semelhante, com crescente de concentração a partir do ponto IG2D, destaque para o fármaco distribuído gratuitamente, ibuprofeno, que teve maiores concentrações e frequência de amostragem de 30%. Para os HSF's, o mais encontrado foi o etinilestradiol, com 26% de frequência de detecção, hormônio intimamente ligado a ação antrópica, por ser de origem sintética.

Para os produtos de higiene pessoal e fármacos (2 reguladores lipídicos) analisados, um dado preocupante é referente ao antibacteriano Triclosan, que apresenta uma elevada toxicidade e teve uma frequência de amostragem de 97%, e concentrações elevadas. Com comportamento dos compostos, aumentando suas concentrações a partir do ponto IG2D, com diminuição nos pontos de menor interferência antrópica.

Deste modo, foram relacionado os diversos compostos de interesse da qualidade do meio aquático e biota. Analisando suas concentrações ao decorrer dos pontos monitorados e o risco de toxicidade pode-se constatar a condição de degradação que se encontra nestes pontos iniciais principalmente na bacia do Alto Iguaçu, que sofre interferência direta de áreas de grande densidade urbana.

Assim é importante destacar que a elaboração de banco de dados através da análises destes compostos em relação as características principais da área é de extrema relevância, quando se trata de possíveis medidas de prevenção ou de mitigação, sabendo que a água é imprescindível para a qualidade e equilíbrio do meio ambiente.

## REFERÊNCIAS

ADLOFF, C. T.; BEM, C. C.; REICHERT, G.; AZEVEDO, J. C. R. Analysis of the phytoplankton community emphasizing cyanobacteria in four cascade reservoirs system of the Iguazu River, Paraná, Brazil. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 23, Porto Alegre, BR. fev. 2018.

AFONSO-OLIVARES, C.; SOSA-FERRERA, Z.; SANTANA-RODRÍGUEZ, J. J. Occurrence and environmental impact of pharmaceutical residues from conventional and natural wastewater treatment plants in Gran Canaria (Spain). **Science of the Total Environment**, v. 599/600, p. 934-943, dez., 2017.

AGUIAR, F. A. **Caracterização das propriedade do estado sólido do Diclofenaco de sódio e avaliação destas propriedades no perfil *in vitro* de dissolução e no efeito farmacológico**. 104f. Dissertação. (Mestrado em Ciências Farmacêuticas). Área de Medicamentos e Cosméticos, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2009.

ÁGUAS PARANÁ, Instituto das Águas Paraná. **Bacia do rio Iguaçu, Bacias Hidrográficas do Paraná, Uma série histórica**. Folders Bacias Hidrográficas, Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos, 2009.

AL AUKIDY, M., VERLICCHI, P., JELIC, A., PETROVIC, M., BARCELO, D. Monitoring release of pharmaceutical compounds: occurrence and environmental risk assessment of two WWTP effluents and their receiving bodies in the Po Valley, Italy. **Sci. Total Environ.** v. 438, p. 15-25, 2012.

ALBARRÁN, G.; MENDONZA, E. Ionizing radiation induced degradation of salicylic acid in aqueous solution. **Radiation Physics and Chemistry**, em impressão, jan 2018.

ALDA, M. J. L.; BARCELÓ, D. Review of analytical methods for the determination of estrogens and progestogens in wastewaters. **Fresenius J Anal Chem**, v. 371, p. 437–447, 2001.

ÁLVAREZ-MUÑOZ, D.; RODRÍGUEZ-MOZAZ, S.; MAULVAULT, A. L.; TEDIOSI, A.; FERNÁNDEZ-TEJEDOR, M.; VANDENHEUVEL, F.; KOTTERMAN, M. MARQUES, A.; BARCELÓ, D. Occurrence of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in macroalgae, bivalves, and fish from coastal areas in Europe. **Environmental Research**, v. 143, p. 56–64, 2015.

ALVES, B. H. P. **Análise Química do aroma e da bebida de cafés de Minas Gerais e Espírito Santo em diferentes graus de torra**. 162 f. Tese (Doutorado em Ciências – Químicas) - Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2012.

ALVES DA SILVA, A. V.; FONSECA, S. G. C.; ARRAIS, P. S. D.; FRANCELINO, E. V. Presença de excipientes com potencial para indução de reações adversas em

medicamentos comercializados no Brasil. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 44, n. 3, p. 397-405, jul/set 2008.

AMÉRICO-PINHEIRO, J. H. P.; ISIQUE, W.D.; TORRES, N. H.; MACHADO, A. A.; CARVALHO, S.L.; VALÉRIO FILHO, W. V.; FERREIRA, L. F. R. Ocorrência de diclofenaco e naproxeno em água superficial no município de Três Lagoas (MS) e a influência da temperatura da água na detecção desses anti-inflamatórios. **Eng Sanit Ambient**, v. 22, n. 3, p. 429-435, mai/jun, 2017.

ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. RESOLUÇÃO - RDC Nº 29, DE 10 DE JUNHO DE 2012 Aprova o Regulamento Técnico Mercosul sobre “Lista de Substâncias de Ação Conservante permitidas para Produtos de Higiene Pessoal, Cosméticos e Perfumes” e dá outras providências. ANVISA, 2012.

APHA; WATER ENVIRONMENT FEDERATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater Part 4000 Inorganic Nonmetallic Constituents Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 2005.

AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Eng Sanit Ambient**, v.18 n.3, p.187-204, jul/set 2013.

ASHTON, D.; HILTON, M.; THOMAS, K. V. Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom. **Science of the Total Environment**, n. 333, p. 167– 184, 2004.

AURIOL, M.; MEKNASSI, Y. F.; TYAGI, R. D.; ADAMS, C. D.; SURAMPALLI, R. Y. Endocrine disrupting compounds removal from wastewater, a new challenge. **Process Biochemistry**, v. 41, n. 3, p. 525-539, mar. 2006.

AYDIN, E., TALINI, I. Analysis, occurrence and fate of commonly used pharmaceuticals and hormones in the Buyukcekmece Watershed, Turkey. **Chemosphere**, v. 90, p. 2004–2012, 2013.

BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**. Porto Alegre, Bookman, 2011.

BALBANI, A. P. S.; STELZER, L. B.; MONTOVANI, J. C. Excipientes de medicamentos e as informações da bula. **Rev Bras Otorrinolaringol**, v. 72, n. 3, p. 400-406, mai/jun, 2006.

BARREIROS, L.; QUEIROZ, J. F.; MAGALHÃES, L.M.; SILVA, A. M. T.; SEGUNDO, M. A. Analysis of 17- $\beta$ -estradiol and 17- $\alpha$ -ethinylestradiol in biological and environmental matrices — A review. **Microchemical Journal**, v. 126, p. 243-262, mai., 2016.

BAUDISCH, S. K. **Quantificação de contaminantes emergentes e biomonitoramento da macrofauna bêntica em rios de mananciais da bacia do**

**Altíssimo Iguaçu.** 171 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, 2017.

BAUDISCH, S. K.; WALTER, E.; ANTONELLI, J.; REICHERT, G.; FILIPPE, T. C.; AZEVEDO, J. C. R. Monitoramento da qualidade da água em área de manancial da RMC. In: XXII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, 2017, Florianópolis. **Anais... XXII ABRH.** Florianópolis: ABRH, 2017. v. 1. p. 1-8.

BAUMGARTNER, G.; PAVANELLI, C. S.; BAUMGARTNER, D.; BIFI, A. G.; DEBONA, T.; FRANA, V. A. Peixes do baixo rio Iguaçu. **Maringá: Eduem**, p. 203, Color, 2012.

BECERRA-HERRERA, M.; MIRANDA, V.; ARISMENDI, D.; RICHTER, P. Chemometric optimization of the extraction and derivatization of parabens for their determination in water samples by rotating-disk sorptive extraction and gas chromatography mass spectrometry. **Talanta**, v. 176, p. 551-557, jan. 2018.

BEHMEL, S.; DAMOUR, M.; LUDWIG, R.; M.J. RODRIGUEZ, M. J. Water quality monitoring strategies — A review and future perspectives. **Science of the Total Environment**, v. 571, p. 1312-1329, nov. 2016.

BEM, C. C., KNAPIK, H. G., FERNANDES, C. V. S.; BRAGA, M. C. B.; AZEVEDO, J. C. R. Características da Matéria Orgânica: Estudo Comparativo de Padrões de Espectrometria de Fluorescência e UV-Vis de Rio e Lago em Bacias Urbanizadas. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 18, p. 135-147, 2013.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Quim. Nova**, v. 26, n. 4, p. 523-530, 2003.

BLAIR, B. D.; CRAGO, J. P.; HEDMAN, C. J.; KLAPER, R. D. Pharmaceuticals and personal care products found in the Great Lakes above concentrations of environmental concern. **Chemosphere**, v. 93 p. 2116–2123, 2013.

BLASCO, J.; DELVALL, A. Impact of Emergent Contaminants in the Environment: Environmental Risk Assessment. **Hdb Env Chem**, v. 5, n S/1, p. 169-188, 2008.

BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J. G. L.; MIERZWA, J. C.; BARROS, M. T. L.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S. **Introdução à Engenharia Ambiental**. São Paulo, SP: Prentice Hall, 2005.

BRASIL. Lei n. 9.433, de 8 de janeiro de 1997. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal, e altera o art. 1º da Lei nº 8.001, de 13 de março de 1990, que modificou a Lei nº 7.990, de 28 de dezembro de 1989. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, jan. de 1997.

\_\_\_\_\_. Ministério da Saúde. Secretaria de Ciência, Tecnologia e Insumos Estratégicos. RENAME 2017. Relação Nacional de Medicamentos Essenciais. Ministério da Saúde, Secretaria de Ciência, Tecnologia e Insumos Estratégicos, Departamento de Assistência Farmacêutica e Insumos Estratégicos Departamento de

Assistência Farmacêutica e Insumos Estratégicos. Ministério da Saúde, Brasília, DF, 2017.

\_\_\_\_\_. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Vigilância e controle da qualidade da água para consumo humano/ Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde. Ministério da Saúde, Brasília, DF, 2006.

BRAUSCH, J. M.; RAND, G. M. A review of personal care products in the aquatic environment: Environmental concentrations and toxicity. **Chemosphere**, v. 82, p.1518-1532, 2011.

BREHM, F. A.; FILIPPE, T. C.; AZEVEDO, J. C. R.; FERNANDES, C. V. S. Determinação de fármacos anti-inflamatórios no rio iguaçu. In: XXI Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, 2015, Brasília. **Anais... XXI ABRH**. Brasília: ABRH, 2015. v. 1. p. 1-7.

BREHM, F. A.; RICHTER, L. **Avaliação da contaminação dos sedimentos do rio Iguaçu e Barigui por derivados do petróleo**. 68 f. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação) Bacharelado e Licenciatura em Química Tecnológica com Ênfase Ambiental do Departamento Acadêmico de Química e Biologia, DAQBi, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2013.

BRITTO, E. R. **Auditoria Ambiental e em Saneamento**. Rio de Janeiro. ABES, Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. 193f, 2007.

BRICIU, R. D.; KOT-WASIK, A.; NAMIESNIK, J. Analytical challenges and recent advances in the determination of estrogens in water environments. **J Chromatogr Sci**, v. 47, n. 2, p. 127-139, fev. 2009.

BRUMOVSKY, M.; BECANOVÁ, J.; KOHOUTEK, J.; BORGHINI, M. Contaminants of emerging concern in the open sea waters of the Western Mediterranean. **Environmental Pollution**, v. 229, p. 976-983, out 2017.

CAIS, T. A. **Determinação de hormônios estrogênicos em águas superficiais do lago de furnas no município de Alfenas-MG**. 110f. Dissertação. (Mestrado em Química). Área de concentração em Química, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, MG, 2016.

CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Significado Ambiental e Sanitário das Variáveis de Qualidade das Águas e dos Sedimentos e Metodologias Analíticas e de Amostragem**. Governo do Estado de São Paulo, Secretaria do Meio Ambiente. Qualidade das Águas Interiores no Estado de São Paulo, Série Relatórios, 2009.

CHANG, H.; WAN, Y.; WU, S.; FAN, Z.; HU, J. Occurrence of androgens and progestogens in wastewater treatment plants and receiving river waters: Comparison to estrogens. **Water Research**, v. 45, n. 2, p. 732-740, jan. 2011.

CHEN, H. W.; CHIOU, C. S.; CHANG, S. H. Comparison of methylparaben, ethylparaben and propylparaben adsorption onto magnetic nanoparticles with phenyl group. **Powder Technology**, v. 311, p. 426-431, abr. 2017.

CLEUVERS, M. Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects. **Toxicol. Lett.**, v. 142, n. 3, p. 185-194, 2003.

COALIAR, Comitê das Bacias do Alto Iguaçu e Afluentes do Alto Ribeira. Aprova proposição de atualização do enquadramento dos corpos de água superficiais de domínio do Estado do Paraná, na área de abrangência do Comitê das Bacias do Alto Iguaçu e Afluentes do Alto Ribeira, em classes, de acordo com os usos preponderantes. Resolução n. 4 de 11 de julho de 2013.

COLAÇO, R. **Determinação de Diclofenaco e Ibuprofeno em matrizes aquosas por efs-clae-uv**. 120f. Dissertação. (Mestrado em Ciências Farmacêuticas). Área de concentração Insumos, Medicamentos e Correlatos, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2013.

CONAMA, Resolução n. 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, n. 53, mar. 2005.

CUENCA, C. M. R. **Micelas poliméricas termorreversíveis como sistemas para liberação modificada de fármacos por via tópica**. 26f. Trabalho de Conclusão de Curso. (Bacharel em Química). Setor de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Santo André, 2013.

DERISSO, C. R. **Análise de parabenos em amostras de água de rios e de esgoto sanitário da cidade de São Carlos, SP**. 68f. Dissertação. (Mestrado em Ciências) Programa de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

EBELE, A. J.; ABDALLAH, M. A. E.; HARRAD, S. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. **Emerging Contaminants**, v. 3, p. 1-16, 2017.

ESTEVES, F. A. **Fundamentos de Limnologia**. Rio de Janeiro: Interciência, 2ª Ed, 1998.

EUBA NETO, M.; SILVA, W.O.; RAMEIRO, F.C.; NASCIMENTO, E. S.; ALVES, A. S. Análises físicas, químicas e microbiológicas das águas do Balneário Veneza na bacia hidrográfica do médio Itapecuru, MA. **Arq. Inst. Biol.**, São Paulo, v.79, n.3, p.397-403, jul./set., 2012.

FAYAD, P. B.; PRÉVOST, M.; SAUVÉ, S. On-line solid-phase extraction coupled to liquid chromatography tandem mass spectrometry optimized for the analysis of steroid hormones in urban wastewaters. **Talanta**, v. 115, p. 349–360, 2013.



FANG, Y.; KARNJANAPIBOONWONG, A.; CHASE, D. A.; WANG, J.; MORSE, A. N.; ANDERSON, T. A. Occurrence fate and persistence of gemfibrozil in water and soil. **Environ. Toxicol. Chem**, v. 30, p. 550-555, 2012.

FERNANDES, C. V. S.; AZEVEDO, J. C. R.; PORTO, M. F. A. **Integra 2: Bases Técnicas para Integração de Instrumentos de Gestão de Recursos Hídricos**. Relatório Parcial n. 1, Detalhamento da bacia do Alto Iguaçu. Edital MCTI/ CNPq/ CT-Hidro n. 35/2013. Processo: 404259/2013-08. Universidade Federal do Paraná, UFPR; Universidade Tecnológica Federal do Paraná, UTFPR; Universidade de São Paulo, USP; Agosto/ Dezembro de 2014.

FERNANDES, C. V. S. **INTEGRA2: Bases Técnicas para a Integração de Instrumentos de Gestão de Recursos Hídricos - Estudo de Caso da Bacia do Alto Iguaçu e Bacia do Alto Tietê**. Projeto de Pesquisa. Edital MCTI/ CNPq/ CT-Hidro n. 35/2013 – Gerenciamento de Recursos Hídricos, 2013.

FERRARI, B., PAX\_EUS, N., GIUDICE, R.L., POLLIO, A., GARRIC, J. Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibric acid, and diclofenac. **Ecotoxicol. Environ. Saf.**, v. 55, n. 3, p. 359-370, 2003.

FERREIRA, M. G. M. **Remoção da atividade estrogênica de 17 $\beta$  estradiol e de 17 $\alpha$ - etinilestradiol pelos processos de ozonização e O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**. 192f. Tese. (Doutorado em Ciências em Engenharia). Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, RJ, 2008.

FILIPPE, T. C.; BREHM, F. A.; MIZUKAWA, A.; FERNANDES, C. V. S.; AZEVEDO, J. C. R. Ocorrência de hormônios sexuais em rios da região metropolitana de Curitiba (PR). In: XXII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, 2017, Florianópolis. **Anais... XXII SBRH**, 2017. v. 1. p. 1-8.

FILIPPE, T. C.; BREHM, F. A.; REICHERT, G.; ANTONELLI, J. BAUDISCH, S. K.; FERNANDES, C. V. S.; AZEVEDO, J. C. R. Ocorrência e distribuição de cafeína e alguns contaminantes emergentes no rio Iguaçu Paraná (BR). In: 13 SILUSBA, 2017, Porto. **Anais... 13 SILUSBA**. Porto: Silusba, 2017. v. 1. p. 1-10.

FILIPPE, T. C.; WALTER, E.; SILVA, G. P. C.; SCIPIONI, B.; MARQUES, L. M. T.; MONEGO, M. L. C. Influência da atividade antrópica no rio palmital, região metropolitana de Curitiba (PR) - BRASIL. In: XXII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, 2017, Florianópolis. **Anais... XXII SBRH**, 2017. v. 1. p. 1-8.

GHISELLI, G.; JARDIM, W. F. Interferentes endócrinos no ambiente. **Quím Nova**, v. 30, n 3, mai/jun, São Paulo, 2007.

GHONSCHOROWSKI, G. P. C. **Caracterização química de hormônios sexuais em águas de poço da região da USP via cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas CG/EM**. 150f. Dissertação. (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

GOMEZ, M.J., BUENO, M.J.M., LACORTE, S., FERNANDEZ-ALBA, A.R., AGUERA, A. Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast. **Chemosphere**, v. 66, p. 993–1002, 2007.

GONÇALVES, E. S. **Uso da Cafeína como indicador de contaminação por esgoto doméstico em águas superficiais**. 90f. Dissertação. (Mestrado em Geoquímica ambiental). Área de concentração Geoquímica ambiental, Programa de Geociências Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2008.

GOULART, F. A. B. **Contaminantes emergentes em um país emergente: estudo de caso no Rio Barigui**. 141 f. Dissertação. (Mestrado em Ciências do Ambiente). Área de concentração de avaliação de bacias hidrográficas, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

HAMAN, C.; DAUCHY, X.; ROSIN, C.; MUNOZ, J. F. Occurrence, fate and behavior of parabens in aquatic environments: A review. **Water research**, v. 68, p. 1-11, jan. 2015.

HENRIQUES, J. F.; ALMEIDA, R. A.; ANDRADE, T.; KOBAYASHI, O.; GOLOVKO, O.; SOARES, A. M. V. M.; OLIVEIRA, M.; DOMINGUES, I. Effects of the lipid regulator drug gemfibrozil: A toxicological and behavioral perspective. **Aquatic Toxicology**, v. 170, p. 355-364, jan. 2016.

HERNANDO, M.D.; MEZCUA, M.; FERNANDEZ-ALBA, A.R.; BARCELÓ, D. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. **Talanta**, v. 69, p. 334–342, 2006.

HUANG, C. L.; ABASS, O. K.; YU, C. P. Triclosan: A review on systematic risk assessment and control from the perspective of substance flow analysis. **Science of the Total Environment**, v. 566/567, p. 771-785, out. 2016.

IDE, A. H.; CARDOSO, F. D.; SANTOS, M. M.; MIZUKAWA, A.; KRAMER, R. D.; AZEVEDO, J. C. R. Utilização da Cafeína como Indicador de Contaminação por Esgotos Domésticos na Bacia do Alto Iguaçu. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 18, p. 201-211, 2013.

IDE, A. H.; OSAWA, R. A.; MARCANTE, L. O.; PEREIRA, J. C.; AZEVEDO, J. C. R. Occurrence of Pharmaceutical Products, Female Sex Hormones and Caffeine in a Subtropical Region in Brazil. **Clean**, v. 45, n. 9, jul. 2017.

IDE, A. H., **Produtos farmacêuticos e de higiene pessoal no rio Iguaçu e seus afluentes**. 119f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia Ambiental) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

INCTAA. Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas. **Cafeína em águas de abastecimento público no Brasil**. Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas, Editora Cubo, São Carlos, SP, 2014.

IPARDES, Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social. **Indicadores de desenvolvimento sustentável por bacias hidrográficas do Estado do Paraná**. Curitiba: IPARDES, 245 f., 2013.

INCTAA. Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas. **Cafeína em águas de abastecimento público no Brasil**. Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas, São Carlos, SP, 2014.

JANZEN, J. G.; SCHULZ, H. E.; LAMON, A. W. Medidas da concentração de oxigênio dissolvido na superfície da água. **Eng. Sanitária e ambiental**, v. 13, n. 3, p. 278-283, jul/set 2008.

KELLER, P. P. R. **Diagnóstico do estresse hídrico na bacia hidrográfica do ribeirão João Leite**. 235 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Meio Ambiente), Escola de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2015.

KIM, D.; CHO, S. D.; KIM, I. S.; VANDERFORD, B. J.; SNYDER, S. A. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. **WATER & SEARCH**, v. 41, n. 5, p. 1013-1021, mar. 2007.

KNAPIK, H. G.; FERNANDES, C. V. S.; AZEVEDO, J. C. R. Aplicabilidade de técnicas de espectroscopia e da concentração de carbono orgânico dissolvido na caracterização da matéria orgânica em rios urbanos. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 19, p. 214-225, 2014.

KNAPIK, H. G.; FERNANDES, C. V. S.; AZEVEDO, J. C. R.; SANTOS, M. M.; DALL'AGNOL, P.; FONTANE, D. G. Biodegradability of anthropogenic organic matter in polluted rivers using fluorescence, UV, and BDOC measurements. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 187, p. 1-15, 2015.

KNAPIK, H. G. Organic matter characterization and modeling in polluted rivers for water quality planning and management. 318. Tese. (Doutorado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, 2014.

KRAMER, R. D. **Bacia hidrográfica do alto iguaçu: caracterização física e química e determinação de diclofenaco, ibuprofeno e paracetamol**. 124 f. Dissertação. (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2012.

KRAMER, R. D.; MIZUKAWA, A.; IDE, A. H.; MARCANTE, L. O.; SANTOS, M. M.; AZEVEDO, J. C. R. Determinação de anti-inflamatórios na água e sedimento e suas relações com a qualidade da água na bacia do Alto Iguaçu, Curitiba-PR. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, Porto Alegre, v. 20, n.3, p. 657 – 667, jul./set, 2015.

LARA-VALDERRÁBANO, L.; ROCHA, L.; GALVÁN, E. J. Propylparaben reduces the excitability of hippocampal neurons by blocking sodium channels. **NeuroToxicology**, v. 57, p. 183-193, dez. 2016.

LEITHOLD, J.; FERNANDES, C. V. S.; KNAPIK, H. G.; AZEVEDO, J. C. R. Qualitative characterization of organic matter in urbanized drainage basins as a basis for the application of Water Resources Management Instruments. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 22, Porto Alegre, BR, out 2017.

LEITHOLD, J. **Variabilidade espacial e temporal da matéria orgânica no ecossistema aquático nas bacias hidrográficas do alto e médio Iguaçu**. 179 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, 2017.

LEO, A.; HANSCH, C.; ELKINS, D. Partition Coefficients and their uses. **Chemical Reviews**, v. 71, n. 6, p. 525-626, mar. 1971.

LINDNER, B. **Diagnóstico espacial-temporal da qualidade da água do rio Iguaçu na região da bacia do Alto Iguaçu**. 102 f. Trabalho de Conclusão de Curso de (Graduação em Engenharia de Produção Civil) Departamento Acadêmico de Construção Civil - DACOC - da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, UTFPR, Curitiba, 2013.

LINS, G. A. **Impactos Ambientais em Estações de Tratamento de Esgotos**. 286f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) Escola Politécnica e Escola Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

LIN, Y.; FERRONAT, C.; DENG, N.; CHOVELON, J. M. Study of benzylparaben photocatalytic degradation by TiO<sub>2</sub>. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 104, n. 3/4, p. 353-360, mai. 2011.

LI, W.; GAO, L.; SHI, Y.; WANG, Y.; LIU, J.; CAI, Y. Spatial distribution, temporal variation and risks of parabens and their chlorinated derivatives in urban surface water in Beijing, China. **Science of the Total Environment**, v. 539, p. 262-270, jan. 2016.

LOMSADZE, Z.; MAKHARADZE, K.; TSITSKISHVILI, M.; PIRTSKHALAVA, R. Water resources of Kakheti and ecological problems. **Agrarian Science**, v. 15, n. 2, p. 204-208, jun 2017.

LOPES, J.; MATHEUS, M. E. Risco de hepatotoxicidade do Paracetamol (Acetaminofem) **Rev. Bras. Farm.**, v. 93, n. 4, p. 411-414, 2012.

MACHADO, K. S.; AZEVEDO, J. A. R.; BRAGA, M. C. B.; FERREIRA, P.; FIGUEIRA, R. Distribution and Characterization of Sex Hormones in Sediment and Removal Estimate by Sewage Treatment Plant in South Brazil. **Environment Pollution and Climate Change**, v. 1, p. 1-8, 2017.

MACHADO, K. S.; CARDOSO, F. D.; AZEVEDO, J. C. R.; BRAGA, C. B. Occurrence of female sexual hormones in the Iguaçu river basin, Curitiba, Paraná State, Brazil. **Acta Scientiarum. Technology**, Maringá, v. 36, n. 3, p. 421-427, jul/set, 2014.

MACHADO, K. S. **Determinação de hormônios sexuais femininos na bacia do alto Iguaçu, região metropolitana de Curitiba-pr**. 116f. Dissertação. (Mestrado em

Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental), Área de Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

MACHADO, T. L. **Potencial alérgico de conservantes cosméticos**. 28f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Farmácia). Curso de Farmácia, Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC, Criciúma, 2010.

MANICKUM, T.; JOHN, W. Occurrence, fate and environmental risk assessment of endocrine disrupting compounds at the wastewater treatment works in Pietermaritzburg (South Africa). **Science of the Total Environment**, v.468/469, p. 584-597, jan. 2014.

MARQUES, I.; MAGALHÃES-MOTA, G.; PIRES, F.; SÉRIO, S.; RIBEIRO, P. A.; RAPOSO, M. Detection of traces of Triclosan in water. **Applied Surface Science**, v. 421-A, p. 142-147, nov. 2017.

MARQUES, J. P.; LOPES, G.C. Alcaloides como agentes antitumorais: considerações químicas e biológicas. **Revista Uningá, Maringá**, PR, v. 24, n.1, p. 56-61, out/dez, 2015.

MARQUES, P. H. C.; OLIVEIRA, H. T.; MACHADO, E. C. Limnological Study of Piraquara River (Upper Iguaçu Basin): Spatiotemporal Variation of Physical and Chemical Variables and Watershed Zoning. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v.46, n. 3. p. 383-394, jun, 2003.

MENDONÇA, C. D. **Determinação eletroanalítica e cromatográfica de Metilparabeno. Uma comparação estatística**. 79f. Dissertação. (Mestrado em Ciências). Área de concentração Química Analítica e Inorgânica, Programa de Química, Universidade de São Paulo, SP, 2015.

MIEGE, C., CHOUBERT, J.M., RIBEIRO, L., EUSEBE, M., COQUERY, M. Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants – conception of a database and first results. **Environ. Pollut.** v.57, p. 1721–1726, 2009.

MIZUKAWA, A. **Avaliação de contaminantes emergentes na água e sedimento na Bacia do Alto Iguaçu/PR**. 166f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) - Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

MIZUKAWA, A.; DELGADO, D. M.; AZEVEDO, J. C. R.; FERNANDES, C. V. S.; DÍAZ-CRUZ, S.; BARCELÓ, D. Sediments as a sink for UV filters and benzotriazoles: the case study of Upper Iguaçu watershed, Curitiba (Brazil). **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 22, p. 18284-18294, ago. 2017.

MIZUKAWA, A.; KRAMER, R. D. Avaliação da interferência antrópica nas cavas do rio iguaçu, região metropolitana de Curitiba. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em Tecnologia em Química Ambiental/Processos Ambientais), UTFPR, 2009.

MONTAGNER, C.C.; VIDALA, C.; ACAYABAB, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, v. 40, n. 9, p. 1094-1110, mai/jul. 2017.

MONTASERI, H.; FORBES, P. B. C. A review of monitoring methods for triclosan and its occurrence in aquatic environments. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 85-C, p. 221-231, dez. 2016.

MONTEIRO, M. C.; TRUGO, L. C. Determinação de compostos bioativos em amostras comerciais de café torrado. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 637-641, 2005.

OLIVEIRA, L. J.; WALTER, E.; FILIPPE, T. C.; KRAMER, R. D.; BREHM, F. A.; FERNANDES, C. V. S. Variação da concentração de hormônios sexuais femininos e cafeína no Rio Belém. In: XXII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, 2017, Florianópolis. **Anais... XXII SBRH**. Florianópolis: ABRH, 2017. v. 1. p. 1-8.

OLIVEIRA, T. S.; MURPHY, M.; MENDOLA, N.; WONG, V.; CARLSON, D. W. W. Characterization of Pharmaceuticals and Personal Care products in hospital effluent and waste water influent/effluent by direct-injection LC-MS-MS. **Science of the Total Environment**, v. 518/519, p. 459-478, jun. 2015.

OSAWA, R. A.; IDE, A. H.; SAMPAIO, N. M. F. M.; AZEVEDO, J. C. R. Determinação de fármacos anti-hipertensivos em águas superficiais na região metropolitana de Curitiba. In: XX Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, 2013, Bento Gonçalves. **Anais... XX SBRH**. Porto Alegre: ABRH, 2013. v. 1. p. 1-8.

OSAWA, R. A. **Determinação de fármacos anti-hipertensivos na bacia do Alto Iguaçu**. Dissertação. (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, 2013.

PADILHA, C. F.; LEITZKE, F. L.S. **Determinação de hormônios sexuais femininos na bacia do alto rio iguaçu na região de Curitiba-PR. 58f.** Trabalho de Conclusão de Curso. (Bacharelado em Química Tecnológica). Química Tecnológica com ênfase ambiental, Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

PARANÁ, Governo do Estado. Programa integrado de inclusão social e requalificação urbana família paranaense. Secretaria de Estado do Planejamento e Coordenação Geral, SEPL; Secretaria de Estado da Família e Desenvolvimento Social, SEDS Companhia de Habitação do Paraná, COHAPAR, jul. 2015.

PARENTE, L. M. L.; CARNEIRO, L. M.; TRESVENZOL, L. M. F.; MAKISHI, G. F. C.; GARDIN, N. E. Câncer de mama e cosméticos. **Arte Médica Ampliada**, v. 35, n. 1, Jan/Mar, de 2015.

PARRON, L. M.; MUNIZ, D. H. F.; PEREIRA, C.M. **Manual de procedimentos de amostragem e análise físico-química de Água**. Dados eletrônicos. - Colombo: Embrapa, Florestas, 2011.

PECK, A. M. Analytical methods for the determination of persistent ingredients of personal care products in environmental matrices. **Anal. Bioanal. Chem.**, v. 386, p. 907–939, 2006.

PEELER, K.; OPSAHL, S.; CHANTON, J. Tracking Anthropogenic Inputs Using Caffeine, Indicator Bacteria, and Nutrients in Rural Freshwater and Urban Marine Systems. Department of Oceanography, Florida State University, **Environ. Sci. Technol.** Newton, Georgia, v. 40, p. 7616-7622, 2006.

PEREIRA, A. M. P. T.; SILVA, L. J.G.; LARANJEIRO, C. S.M.; MEISEL, L. M.; LINO, C. M.; PENA, A. Human pharmaceuticals in Portuguese rivers: The impact of water scarcity in the environmental risk. **Science of the Total Environment**, v. 609, n. 31, p. 1182-1191, dez, 2017.

PETRUCI, J. F. S.; CARDOSO, A. A.; PEREIRA, E. A. Desenvolvimento e validação de método analítico para determinação de benzoato, sorbato, metil e propilparabenos em produtos alimentícios utilizando a eletroforese capilar. **Quim. Nova**, v. 34, n. 7, 2011.

QIAN, L.; GUAN, Y.; XIAO, H. Preparation and characterization of inclusion complexes of a cationic  $\beta$ -cyclodextrin polymer with butylparaben or Triclosan. Pharmaceutical Nanotechnology. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 357, n. 1/2, p. 244-251, jun. 2008.

REICHERT, G.; FILIPPE, T. C.; BREHM, F. A.; WALTER, E.; FERNANDES, C. V. S.; AZEVEDO, J. C. R. Hormônios sexuais femininos e cafeína em amostras de água do rio Barigui. In: 13 SILUSBA, 2017, Porto. **Anais... 13 SILUSBA**. Porto: Sllusba, 2017. v. 1. p. 1-9.

REIS FILHO, R. W.; ARAÚJO, J. C.; VIEIRA, E. M. Hormônios sexuais estrógenos: contaminantes bioativos. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 29, n.4, jul/ago, 2006.

REISNER, A.; OLIVEIRA, D. V. Análise das propriedades físico-químicas de amostras de água no município de Gaspar-SC. **RGSN – Revista Gestão, Sustentabilidade e Negócios**, Porto Alegre, v. 3, n. 1, p. 4-14, jun. 2015.

RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M.; FERRO-GARCÍA, M. A.; PRADOS-JOYA, G.; OCAMPO-PÉREZ, R. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. **Chemosphere**, v. 93, n.7 p. 1268–1287, 2013.

RODRIGUES, F. M. S. C. **Estudos dos efeitos de paracetamol em parâmetros reprodutivos e comportamentais de *Daphnia magna***. 48f. Dissertação. (Mestrado em Ciências Farmacêuticas), Universidade Fernando Pessoa, Porto, 2010.

RODRIGUEZ-NARVAEZ, O. M.; PERALTA-HERNANDEZ, J. M.; GOONETILLEKE, A.; BANDALA, E. R. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 323, p. 361-380, set. 2017.

SÁ, E. S. **Determinação espectrofotométrica de ácido salicílico em produtos dermatológicos**. 38f. Trabalho de Conclusão de Curso. (Bacharel em Química).

Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, ago de 2006.

SANDERSON, H.; JOHNSON, D. J.; WILSON, C. J.; BRAIN, R. A.; SOLOMON, K. R. Probabilistic hazard assessment of environmentally occurring pharmaceuticals toxicity to fish, dolphins and algae by ECOSAR screening. **Toxicol. Lett.**, v. 144, p 383-395, 2003.

SANEPAR, Companhia de Saneamento do Paraná. Plano Diretor do Sistema de Esgotamento Sanitário Integrado de Curitiba e Região Metropolitana (SEIC). Plano Diretor de Esgotamento Sanitário dos Sistemas Isolados da Região Metropolitana de Curitiba. Plano Diretor dos Resíduos Sólidos Gerados nos Sistemas de Abastecimento de Água e nos Sistemas de Esgotamento Sanitário. 225 p. Sanepar, Curitiba, 2015.

SANEPAR, Companhia de Saneamento do Paraná. Iguazu: da nascente à foz. Disponível em: <<http://site.sanepar.com.br/conteudo/iguacu-da-nascente-foz>>. Acesso em: 20 dez 2017.

SANTOS, M. M.; BREHM, F. A.; FILIPPE, T. C.; KNAPIK, H. G.; AZEVEDO, J. C. R. Occurrence and risk assessment of parabens and triclosan in surface waters of southern Brazil: a problem of emerging compounds in an emerging country. **RBRH, Revista Brasileira de Recursos Hídricos Brazilian Journal of Water Resources**, Porto Alegre, v. 21, n. 3, 2016.

SANTOS, M. M.; BREHM, F. A.; FILIPPE, T. C.; REICHERT, G.; AZEVEDO, J. C. R. PAHs diagnostic ratios for the distinction of petrogenic and pirogenic sources: applicability in the Upper Iguassu Watershed - Parana, Brazil. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 22, Porto Alegre, BR, abr 2017.

SAUVÉ, S.; DESROSIERS, M. A review of what is an emerging contaminant. **Chemistry Central Journal**, 2014.

SCHIAVINI, J.A.; CARDOSO, C. E.; RODRIGUES, W. C. Desreguladores Endócrinos no Meio Ambiente e o Uso de Potenciais Bioindicadores. **TECCEN**, Vassouras, v. 4, n. 3, p. 33-48, set./dez., 2011.

SEMA. Secretaria do Meio Ambiente. **Bacias hidrográficas do paraná. Série Histórica**. Governo do Estado do Paraná, Curitiba, PR, 2010.

SETTI, A. A.; LIMA, J. E. F. W.; CHAVES, A. G. M.; PEREIRA, I. C. **Introdução ao gerenciamento de recursos hídricos**. Agência Nacional de Energia Elétrica, Superintendência de Estudos e Informações Hidrológicas, Brasília, 2000.

SHANAFIELD, M.; ROSEN, M.; SAITO, L.; CHANDRA, S.; LAMERS, J.; NISHONOV, B. Identification of nitrogen sources to four small lakes in the agricultural region of Khorezm. **Springer Science+Business Media**, Uzbekistan, 2010.

SIMEPAR, Sistema Meteorológico do Paraná. Acesso ao sistema de dados de estações pluviométricas. Curitiba, 14 set. 2017. Disponível em <<http://www.simepar.br/>>.



SODRÉ, F. F.; MONTAGNER, C. C.; LOCATELLI, M. A. F.; JARDIM, W. F. Ocorrência de Interferentes Endócrinos e Produtos Farmacêuticos em Águas Superficiais da Região de Campinas (SP, Brasil). **J. Braz. Soc. Ecotoxicol**, v. 2, n. 2, p. 187-196, 2007.

SOUZA, J. R., MORAES, M. E. B., SONODA, S. L., SANTOS, H. C. R. G. A Importância da Qualidade da Água e os seus Múltiplos Usos: Caso Rio Almada, Sul da Bahia, Brasil. **Revista Eletrônica do Prodepa**, v.8, n.1, p. 26-45, Fortaleza, Brasil, abr. 2014.

SPADOTO, M. **Avaliação dos efeitos dos parabenos sobre os organismos aquáticos e comparação de sensibilidade de espécies**. 96f. Tese. (Doutorado em Ciências Engenharia Ambiental). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2017.

SUAREZ, S., REIF, R., LEMA, J.M., OMIL, F. Mass balance of pharmaceutical and personal care products in a pilot-scale single-sludge system: Influence of T, SRT and recirculation ratio. **Chemosphere**, v. 89, p. 164–171, 2012.

SUDERHSA, Instituto das Águas Paraná. Plano das Bacias do Alto Iguaçu e Afluentes do Alto Ribeira. **Relatório de Diagnóstico**. Curitiba, 2007.

SUDERHSA, Superintendência de Desenvolvimento de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental. **Plano Diretor de Drenagem para a Bacia do rio Iguaçu na Região Metropolitana de Curitiba**. Programa de Saneamento Ambiental da Região Metropolitana de Curitiba. Relatório Final, Governo de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Governo do Estado do Paraná. Serviços de Engenharia Ltda., Brasil, dez 2002.

SUI, Q.; CAO, X.; LU, S.; ZHAO, W.; QIU, Z.; YU, G. Occurrence, sources and fate of pharmaceuticals and personal care products in the groundwater: A review. **Emerging Contaminants**, v. 1, p. 14-24, 2015.

TECHIO, P. X.; BELO, M. A. A. **Estrutura química e interação molecular farmacodinâmica entre salicilatos e oxicans**. Enciclopédia biosfera, Centro Científico Conhecer, Goiânia, v.8, n.14, 2012.

TERNES, T. A.; JOSS, A.; SIEGRIST, H. Scrutinizing Pharmaceuticals and Personal Care Products in Wastewater Treatment. The complexity of these hazards should not be underestimated. **Environ. Sci. Technol.**, v. 38 n. 20, p. 392–399, 2004.

TERNES, T.A. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. **Water Res.**, v.32, p. 3245–3260, 1998.

TEWARI, S., JINDAL, R., KHO, Y.L., EO, S., CHOI, K. Major pharmaceutical residues in wastewater treatment plants and receiving waters in Bangkok, Thailand, and associated ecological risks. **Chemosphere**, v. 91, p. 697–704, 2013.

THOMANN, R. V.; JOHN A. M. **Principles of Surface Water Quality Modeling and Control**. HarperCollins Publishers, New York, NY, 1987.

TIXIER, C.; SINGER, H. P.; OELLERS, S.; MULLER, S. R. Occurrence and Fate of Carbamazepine, Clofibric Acid, Diclofenac, Ibuprofen, Ketoprofen, and Naproxen in Surface Waters. **Environmental science & technology**, v. 37, n. 6, 2003.

TOMŠÍKOVÁ, H.; AUFARTOVÁ, J.; SOLICH, P.; NOVÁKOVÁ, L.; FERRERA, Z.; RODRÍGUEZ, J. J. S. High-sensitivity analysis of female-steroid hormones in environmental samples. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 34, p. 35-58, abr. 2012.

TRAN, N. H.; REINHARD, M.; GIN, K. Y. H. Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review. **Water Research**, v. 133, p. 182-207, 2018.

TRUDEAU, V. L.; METCALFE, C. D.; MIMEAULT, C.; MOON, T. W. Pharmaceuticals in the environment: Drugged fish. **Biochemistry and Molecular Biology of Fishes**, v. 6, p. 475-493, 2005.

TUBBS, D.; FREIRE, R. B.; YOSHINAGA, S. Utilização da Cafeína como Indicador de Contaminação das Águas Subterrâneas por Esgotos Domésticos no bairro de Piranema –municípios de Seropédica e Itaguaí /RJ. In: Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas **Anais...** São Paulo, Brasil, 2004.

TUCCI, C.E.M. Águas urbanas. **Estudos Avançados USP**, v. 22, n. 63, p. 97 – 112, 2008.

TUCCI, C. E. M.; MENDES, C.A. **Avaliação ambiental integrada de bacia hidrográfica**. Ministério do Meio Ambiente. Brasília: MMA, 2006.

TUNDISI, J. G.; MATSUMURA-TUNDISI, T.; PARESCHI, D. C. et al. A bacia hidrográfica do Tiete-Jacaré: estudo de caso em pesquisa e gerenciamento. **Estudos Avançados USP**, v. 22, n. 63, p. 159 – 172, 2008.

VAZQUEZ-ROIG, P.; BLASCO, C.; PICÓ, Y. Advances in the analysis of legal and illegal drugs in the aquatic environment. **Trends in Analytical chemistry**, v. 50, p. 65-77, out. 2013.

VERLICCHI, P., AL AUKIDY, M., ZAMBELLO, E. Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment-a review. **Sci. Total Environ.** v. 429, 123-155, 2012.

VERLICCHI, P., ZAMBELLO, E. Pharmaceuticals and personal care products in untreated and treated sewage sludge: occurrence and environmental risk in the case of application on soil - a critical review. **Sci. Total Environ.**, v. 538, p. 750-767, 2015.

VICENTE, G. H. L. **Desenvolvimento e validação de um método analítico para determinação dos fármacos Diclofenaco, Nimesulida e Paracetamol em águas superficiais da cidade de São Carlos – SP**. 67f. Dissertação. (Mestrado em Química Analítica). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

VIENO, N., TUHKANEN, T., KRONBERG, L. Elimination of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Finland. **Water Res.** v. 41, p. 1001–1012, 2007.

VOLOCHEN, V. Análise comparativa entre uso e ocupação do solo e qualidade da água na bacia hidrográfica do rio palmital – PR. In: Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto (SBSR) **Anais...** Curitiba, PR, Brasil, 2011.

VON SPERLING, M. V. **Princípio do tratamento biológico de águas residuais. In: introdução a qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.** 1995.

WANG, J.; ZHAO, S.; ZHANG, M.; HE, B. Targeted eco-pharmacovigilance for ketoprofen in the environment: Need, strategy and challenge. **Chemosphere**, v. 194, p. 450-462, mar., 2018.

WETZEL, R. G. **Limnology Lake and River Ecosystems.** Elsevier Academic Press, California USA, 2001.

YAMAMOTO, F. Y.; PEREIRA, M. V. M.; LOTTERMANN, E.; SANTOS, G. S.; STREMEL, T. R. O.; DORIA, H. B.; GUSO-CHOUERI, P.; CAMPOS, S. X.; ORTOLANI-MACHADO, C. F.; CESTARI, M. M.; FILIPAK NETO, F.; AZEVEDO, J. C. R.; OLIVEIRA RIBEIRO, C. A. Bioavailability of pollutants sets risk of exposure to biota and human population in reservoirs from Iguaçu River (Southern Brazil). **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, p. 1-18, 2016.

YOU, L.; NGUYEN, V. T.; PAL, A.; CHEN, H.; HE, Y.; REINHARD, M.; YEW-HOONG GIN, K. Investigation of pharmaceuticals, personal care products and endocrine disrupting chemicals in a tropical urban catchment and the influence of environmental factors. **Science of the Total Environment**, v. 536, p. 955-963, dez. 2015.

### APÊNDICE 1 - TABELA DE LIMITE DE DETECÇÃO

NOME DO COMPOSTO	LIMITE DE DETECÇÃO ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
CAFEÍNA	0,02
ÁCIDO ACETILSALICÍLICO	0,03
ÁCIDO SALICÍLICO	0,15
CETOPROFENO	0,02
NAPROXENO	0,02
ESTRONA	0,16
ETINILESTRADIOL	0,01
ESTRADIOL	0,02
PARACETAMOL	0,12
DICLOFENACO	0,07
IBUPROFENO	0,19
METILPROPENO	0,01
ETILPROPENO	0,01
PROPILPARABENO	0,01
BUTILPARABENO	0,01
BENZILPARABENO	0,01
TRICLOSAN	0,01
GENFIBROZILA	0,01
FENOFIBRATO	0,01

## APÊNDICE 2 – CORRELAÇÃO E DISTRIBUIÇÃO NORMAL DOS COMPOSTOS (NUTRIENTES E CAFEÍNA)

Correlations (Coleta in TESTE1) Marked correlations are significant at $p < ,05000$ N=100 (Casewise deletion of missing data)							
Variable	Means	Std.Dev.	OD	Pontos	N-NH4+	CAF	PO43-
OD	4,1978	2,471657	1,000000	0,290556	-0,315017	-0,422383	-0,120371
Pontos	105,5000	2,886751	0,290556	1,000000	-0,308936	-0,340012	-0,200193
N-NH4+	4,7496	8,105798	-0,315017	-0,308936	1,000000	0,209613	0,528523
CAF	1,4356	1,790240	-0,422383	-0,340012	0,209613	1,000000	0,346828
PO43-	0,2172	0,262436	-0,120371	-0,200193	0,528523	0,346828	1,000000

Correlations (Coleta in TESTE1) Marked correlations are significant at $p < ,05000$ N=100 (Casewise deletion of missing data)							
Variable	Means	Std.Dev.	Coleta	OD	N-NH4+	PO43-	CAF
Coleta	105,5000	2,886751	1,000000	-0,022396	0,036482	-0,142098	-0,305852
OD	4,1978	2,471657	-0,022396	1,000000	-0,315017	-0,120371	-0,422383
N-NH4+	4,7496	8,105798	0,036482	-0,315017	1,000000	0,528523	0,209613
PO43-	0,2172	0,262436	-0,142098	-0,120371	0,528523	1,000000	0,346828
CAF	1,4356	1,790240	-0,305852	-0,422383	0,209613	0,346828	1,000000

Variable: OD, Distribution: Normal (Coleta in TESTE1) Chi-Square = 7,77367, df = 6 (adjusted) , $p = 0,25516$									
Upper Boundary	Observed Frequency	Cumulative Observed	Percent Observed	Cumul. % Observed	Expected Frequency	Cumulative Expected	Percent Expected	Cumul. % Expected	Observed-Expected
$\leq 0,00000$	1	1	1,00000	1,0000	4,47185	4,4718	4,47185	4,4718	-3,47185
1,00000	11	12	11,00000	12,0000	5,31508	9,7869	5,31508	9,7869	5,68492
2,00000	11	23	11,00000	23,0000	8,90782	18,6947	8,90782	18,6947	2,09218
3,00000	13	36	13,00000	36,0000	12,70275	31,3975	12,70275	31,3975	0,29725
4,00000	11	47	11,00000	47,0000	15,41328	46,8108	15,41328	46,8108	-4,41328
5,00000	10	57	10,00000	57,0000	15,91350	62,7243	15,91350	62,7243	-5,91350
6,00000	19	76	19,00000	76,0000	13,98012	76,7044	13,98012	76,7044	5,01988
7,00000	8	84	8,00000	84,0000	10,45028	87,1547	10,45028	87,1547	-2,45028
8,00000	9	93	9,00000	93,0000	6,64680	93,8015	6,64680	93,8015	2,35320
9,00000	6	99	6,00000	99,0000	3,59715	97,3986	3,59715	97,3986	2,40285
10,00000	1	100	1,00000	100,0000	1,65636	99,0550	1,65636	99,0550	-0,65636
< Infinity	0	100	0,00000	100,0000	0,94501	100,0000	0,94501	100,0000	-0,94501

Variable: N-NH4+, Distribution: Normal (Coleta in TESTE1) Chi-Square = 105,73956, df = 3 (adjusted) , $p = 0,00000$									
Upper Boundary	Observed Frequency	Cumulative Observed	Percent Observed	Cumul. % Observed	Expected Frequency	Cumulative Expected	Percent Expected	Cumul. % Expected	Observed-Expected
$\leq -5,00000$	0	0	0,00000	0,0000	11,45282	11,4528	11,45282	11,4528	-11,4528
0,00000	6	6	6,00000	6,0000	16,44261	27,8954	16,44261	27,8954	-10,4426
5,00000	66	72	66,00000	72,0000	23,33677	51,2322	23,33677	51,2322	42,6632
10,00000	15	87	15,00000	87,0000	22,90995	74,1422	22,90995	74,1422	-7,9099
15,00000	6	93	6,00000	93,0000	15,55669	89,6988	15,55669	89,6988	-9,5567
20,00000	2	95	2,00000	95,0000	7,30541	97,0043	7,30541	97,0043	-5,3054
25,00000	2	97	2,00000	97,0000	2,37173	99,3760	2,37173	99,3760	-0,3717
30,00000	0	97	0,00000	97,0000	0,53208	99,9081	0,53208	99,9081	-0,5321
35,00000	1	98	1,00000	98,0000	0,08244	99,9905	0,08244	99,9905	0,9176
40,00000	1	99	1,00000	99,0000	0,00882	99,9993	0,00882	99,9993	0,9912
45,00000	0	99	0,00000	99,0000	0,00065	100,0000	0,00065	100,0000	-0,0007
50,00000	0	99	0,00000	99,0000	0,00003	100,0000	0,00003	100,0000	-0,0000
55,00000	1	100	1,00000	100,0000	0,00000	100,0000	0,00000	100,0000	1,0000
< Infinity	0	100	0,00000	100,0000	0,00000	100,0000	0,00000	100,0000	-0,0000

Variable: PO43-, Distribution: Normal (Coleta in TESTE1) Chi-Square = 93,95810, df = 6 (adjusted) , p = 0,00000									
Upper Boundary	Observed Frequency	Cumulative Observed	Percent Observed	Cumul. % Observed	Expected Frequency	Cumulative Expected	Percent Expected	Cumul. % Expected	Observed-Expected
<= -0,10000	0	0	0,00000	0,0000	11,34140	11,3414	11,34140	11,3414	-11,3414
0,00000	4	4	4,00000	4,0000	9,05559	20,3970	9,05559	20,3970	-5,0556
0,10000	38	42	38,00000	42,0000	12,36558	32,7626	12,36558	32,7626	25,6344
0,20000	28	70	28,00000	70,0000	14,62889	47,3915	14,62889	47,3915	13,3711
0,30000	6	76	6,00000	76,0000	14,99371	62,3852	14,99371	62,3852	-8,9937
0,40000	7	83	7,00000	83,0000	13,31400	75,6992	13,31400	75,6992	-6,3140
0,50000	3	86	3,00000	86,0000	10,24254	85,9417	10,24254	85,9417	-7,2425
0,60000	5	91	5,00000	91,0000	6,82659	92,7683	6,82659	92,7683	-1,8266
0,70000	3	94	3,00000	94,0000	3,94179	96,7101	3,94179	96,7101	-0,9418
0,80000	1	95	1,00000	95,0000	1,97183	98,6819	1,97183	98,6819	-0,9718
0,90000	2	97	2,00000	97,0000	0,85452	99,5364	0,85452	99,5364	1,1455
1,00000	1	98	1,00000	98,0000	0,32081	99,8572	0,32081	99,8572	0,6792
1,10000	0	98	0,00000	98,0000	0,10434	99,9616	0,10434	99,9616	-0,1043
1,20000	1	99	1,00000	99,0000	0,02939	99,9910	0,02939	99,9910	0,9706
1,30000	0	99	0,00000	99,0000	0,00717	99,9982	0,00717	99,9982	-0,0072
1,40000	1	100	1,00000	100,0000	0,00152	99,9997	0,00152	99,9997	0,9985
1,50000	0	100	0,00000	100,0000	0,00028	99,9999	0,00028	99,9999	-0,0003
< Infinity	0	100	0,00000	100,0000	0,00005	100,0000	0,00005	100,0000	-0,0001

### APÊNDICE 3 – CORRELAÇÃO E DISTRIBUIÇÃO NORMAL DOS COMPOSTOS (FÁRMACOS E HORMÔNIOS SEXUAIS FEMININOS)

Correlations (Coleta in TESTE1) Marked correlations are significant at $p < ,05000$ N=70 (Casewise deletion of missing data)													
Variable	Means	Std.Dev.	Pontos	AS	AAS	CET	NAP	E1	EE	PARA	E2	DIC	IBU
Pontos	105,5000	2,893020	1,000000	-0,121283	-0,190596	-0,110203	-0,148237	-0,042359	0,044037	<b>-0,307263</b>	-0,225395	0,110229	-0,186951
AS	0,1670	0,399552	-0,121283	1,000000	0,122797	-0,084433	0,034331	0,082594	-0,062781	0,106220	0,028272	-0,034817	-0,132303
AAS	0,2758	0,877697	-0,190596	0,122797	1,000000	-0,025153	<b>0,786217</b>	0,039559	-0,031139	0,032733	<b>0,317156</b>	0,202174	<b>0,390239</b>
CET	0,1732	0,472680	-0,110203	-0,084433	-0,025153	1,000000	-0,073743	0,038626	-0,023054	0,099933	-0,081569	-0,097917	-0,158885
NAP	0,1201	0,290969	-0,148237	0,034331	<b>0,786217</b>	-0,073743	1,000000	<b>0,270279</b>	0,207045	0,121926	<b>0,455885</b>	0,060538	<b>0,268971</b>
E1	0,1891	0,463943	-0,042359	0,082594	0,039559	0,038626	<b>0,270279</b>	1,000000	<b>0,336839</b>	0,154435	0,219828	-0,096248	-0,030109
EE	0,1242	0,441800	0,044037	-0,062781	-0,031139	-0,023054	0,207045	<b>0,336839</b>	1,000000	0,018533	-0,060252	-0,093652	-0,108980
PARA	0,4779	0,748868	<b>-0,307263</b>	0,106220	0,032733	0,099933	0,121926	0,154435	0,018533	1,000000	<b>0,294328</b>	0,090803	0,092964
E2	0,0420	0,133460	-0,225395	0,028272	<b>0,317156</b>	-0,081569	<b>0,455885</b>	0,219828	-0,060252	<b>0,294328</b>	1,000000	-0,022707	0,123300
DIC	0,3811	1,148654	0,110229	-0,034817	0,202174	-0,097917	0,060538	-0,096248	-0,093652	0,090803	-0,022707	1,000000	<b>0,357915</b>
IBU	0,6395	1,285339	-0,186951	-0,132303	<b>0,390239</b>	-0,158885	<b>0,268971</b>	-0,030109	-0,108980	0,092964	0,123300	<b>0,357915</b>	1,000000

Correlations (Coleta in TESTE1) Marked correlations are significant at $p < ,05000$ N=70 (Casewise deletion of missing data)													
Variable	Means	Std.Dev.	Coleta	AAS	AS	CET	NAP	E1	EE	E2	PARA	DIC	IBU
Coleta	104,7143	3,031921	1,000000	-0,055132	-0,052364	<b>-0,241201</b>	0,214177	0,187749	<b>-0,242961</b>	<b>0,294674</b>	0,023742	-0,194272	0,055765
AAS	0,2758	0,877697	-0,055132	1,000000	0,122797	-0,025153	<b>0,786217</b>	0,039559	-0,031139	<b>0,317156</b>	0,032733	0,202174	<b>0,390239</b>
AS	0,1670	0,399552	-0,052364	0,122797	1,000000	-0,084433	0,034331	0,082594	-0,062781	0,028272	0,106220	-0,034817	-0,132303
CET	0,1732	0,472680	<b>-0,241201</b>	-0,025153	-0,084433	1,000000	-0,073743	0,038626	-0,023054	-0,081569	0,099933	-0,097917	-0,158885
NAP	0,1201	0,290969	0,214177	<b>0,786217</b>	0,034331	-0,073743	1,000000	<b>0,270279</b>	0,207045	<b>0,455885</b>	0,121926	0,060538	<b>0,268971</b>
E1	0,1891	0,463943	0,187749	0,039559	0,082594	0,038626	<b>0,270279</b>	1,000000	<b>0,336839</b>	0,219828	0,154435	-0,096248	-0,030109
EE	0,1242	0,441800	<b>-0,242961</b>	-0,031139	-0,062781	-0,023054	0,207045	<b>0,336839</b>	1,000000	-0,060252	0,018533	-0,093652	-0,108980
E2	0,0420	0,133460	<b>0,294674</b>	<b>0,317156</b>	0,028272	-0,081569	<b>0,455885</b>	0,219828	-0,060252	1,000000	<b>0,294328</b>	-0,022707	0,123300
PARA	0,4779	0,748868	0,023742	0,032733	0,106220	0,099933	0,121926	0,154435	0,018533	<b>0,294328</b>	1,000000	0,090803	0,092964
DIC	0,3811	1,148654	-0,194272	0,202174	-0,034817	-0,097917	0,060538	-0,096248	-0,093652	-0,022707	0,090803	1,000000	<b>0,357915</b>
IBU	0,6395	1,285339	0,055765	<b>0,390239</b>	-0,132303	-0,158885	<b>0,268971</b>	-0,030109	-0,108980	0,123300	0,092964	<b>0,357915</b>	1,000000

	Variable: AAS, Distribution: Normal (Coleta in TESTE1) Chi-Square = 184,97606, df = 2 (adjusted) , p = 0,00000								
Upper Boundary	Observed Frequency	Cumulative Observed	Percent Observed	Cumul. % Observed	Expected Frequency	Cumulative Expected	Percent Expected	Cumul. % Expected	Observed Expected
<= -0,50000	0	0	0,00000	0,0000	16,79240	16,7924	16,79240	16,7924	-16,7924
0,00000	77	77	77,00000	77,0000	21,63949	38,4319	21,63949	38,4319	55,3605
0,50000	14	91	14,00000	91,0000	26,15114	64,5830	26,15114	64,5830	-12,1511
1,00000	2	93	2,00000	93,0000	20,55407	85,1371	20,55407	85,1371	-18,5541
1,50000	4	97	4,00000	97,0000	10,50493	95,6420	10,50493	95,6420	-6,5049
2,00000	0	97	0,00000	97,0000	3,48956	99,1316	3,48956	99,1316	-3,4896
2,50000	0	97	0,00000	97,0000	0,75286	99,8845	0,75286	99,8845	-0,7529
3,00000	1	98	1,00000	98,0000	0,10540	99,9899	0,10540	99,9899	0,8946
3,50000	1	99	1,00000	99,0000	0,00956	99,9994	0,00956	99,9994	0,9904
4,00000	0	99	0,00000	99,0000	0,00056	100,0000	0,00056	100,0000	-0,0006
4,50000	0	99	0,00000	99,0000	0,00002	100,0000	0,00002	100,0000	-0,0000
5,00000	0	99	0,00000	99,0000	0,00000	100,0000	0,00000	100,0000	-0,0000
5,50000	0	99	0,00000	99,0000	0,00000	100,0000	0,00000	100,0000	-0,0000
6,00000	1	100	1,00000	100,0000	0,00000	100,0000	0,00000	100,0000	1,0000
< Infinity	0	100	0,00000	100,0000	0,00000	100,0000	0,00000	100,0000	0,0000

	Variable: PARA, Distribution: Normal (Coleta in TESTE1) Chi-Square = 30,58536, df = 1 (adjusted) , p = 0,00000								
Upper Boundary	Observed Frequency	Cumulative Observed	Percent Observed	Cumul. % Observed	Expected Frequency	Cumulative Expected	Percent Expected	Cumul. % Expected	Observed-Expected
$\leq 0,00000$	50	50	55,55556	55,5556	26,33171	26,33171	29,25746	29,2575	23,66829
0,50000	16	66	17,77778	73,3333	25,14741	51,47912	27,94156	57,1990	-9,14741
1,00000	16	82	17,77778	91,1111	22,16456	73,64368	24,62729	81,8263	-6,16456
1,50000	3	85	3,33333	94,4444	11,77437	85,41805	13,08263	94,9089	-8,77437
2,00000	1	86	1,11111	95,5556	3,76711	89,18516	4,18568	99,0946	-2,76711
2,50000	2	88	2,22222	97,7778	0,72499	89,91015	0,80555	99,9002	1,27501
3,00000	1	89	1,11111	98,8889	0,08380	89,99395	0,09311	99,9933	0,91620
3,50000	0	89	0,00000	98,8889	0,00581	89,99975	0,00645	99,9997	-0,00581
4,00000	0	89	0,00000	98,8889	0,00024	89,99999	0,00027	100,0000	-0,00024
4,50000	1	90	1,11111	100,0000	0,00001	90,00000	0,00001	100,0000	0,99999
< Infinity	0	90	0,00000	100,0000	0,00000	90,00000	0,00000	100,0000	-0,00000



Variable: NAP, Distribution: Normal (Coleta in TESTE1) Chi-Square = 230,19544, df = 5 (adjusted) , p = 0,00000									
Upper Boundary	Observed Frequency	Cumulative Observed	Percent Observed	Cumul. % Observed	Expected Frequency	Cumulative Expected	Percent Expected	Cumul. % Expected	Observed-Expected
<= -0,10000	0	0	0,00000	0,0000	19,38447	19,38447	21,53830	21,5383	-19,3845
0,00000	57	57	63,33333	63,3333	10,86942	30,25389	12,07714	33,6154	46,1306
0,10000	9	66	10,00000	73,3333	12,66187	42,91577	14,06875	47,6842	-3,6619
0,20000	7	73	7,77778	81,1111	12,93007	55,84583	14,36674	62,0509	-5,9301
0,30000	8	81	8,88889	90,0000	11,57484	67,42067	12,86093	74,9119	-3,5748
0,40000	2	83	2,22222	92,2222	9,08322	76,50389	10,09246	85,0043	-7,0832
0,50000	1	84	1,11111	93,3333	6,24846	82,75234	6,94273	91,9470	-5,2485
0,60000	1	85	1,11111	94,4444	3,76800	86,52035	4,18667	96,1337	-2,7680
0,70000	0	85	0,00000	94,4444	1,99182	88,51217	2,21314	98,3469	-1,9918
0,80000	2	87	2,22222	96,6667	0,92297	89,43514	1,02552	99,3724	1,0770
0,90000	0	87	0,00000	96,6667	0,37490	89,81003	0,41655	99,7889	-0,3749
1,00000	1	88	1,11111	97,7778	0,13348	89,94351	0,14831	99,9372	0,8665
1,10000	0	88	0,00000	97,7778	0,04166	89,98517	0,04629	99,9835	-0,0417
1,20000	0	88	0,00000	97,7778	0,01140	89,99657	0,01266	99,9962	-0,0114
1,30000	0	88	0,00000	97,7778	0,00273	89,99930	0,00304	99,9992	-0,0027
1,40000	0	88	0,00000	97,7778	0,00057	89,99987	0,00064	99,9999	-0,0006
1,50000	1	89	1,11111	98,8889	0,00011	89,99998	0,00012	100,0000	0,9999
1,60000	0	89	0,00000	98,8889	0,00002	90,00000	0,00002	100,0000	-0,0000
1,70000	1	90	1,11111	100,0000	0,00000	90,00000	0,00000	100,0000	1,0000
< Infinity	0	90	0,00000	100,0000	0,00000	90,00000	0,00000	100,0000	-0,0000

Variable: EE, Distribution: Normal (Coleta in TESTE1) Chi-Square = 355,04646, df = 5 (adjusted) , p = 0,00000									
Upper Boundary	Observed Frequency	Cumulative Observed	Percent Observed	Cumul. % Observed	Expected Frequency	Cumulative Expected	Percent Expected	Cumul. % Expected	Observed-Expected
<= -0,20000	0	0	0,00000	0,0000	23,72963	23,7296	23,72963	23,7296	-23,7296
0,00000	74	74	74,00000	74,0000	12,59196	36,3216	12,59196	36,3216	61,4080
0,20000	12	86	12,00000	86,0000	14,28776	50,6093	14,28776	50,6093	-2,2878
0,40000	2	88	2,00000	88,0000	14,20917	64,8185	14,20917	64,8185	-12,2092
0,60000	1	89	1,00000	89,0000	12,38531	77,2038	12,38531	77,2038	-11,3853
0,80000	2	91	2,00000	91,0000	9,46188	86,6657	9,46188	86,6657	-7,4619
1,00000	1	92	1,00000	92,0000	6,33546	93,0012	6,33546	93,0012	-5,3355
1,20000	2	94	2,00000	94,0000	3,71797	96,7191	3,71797	96,7191	-1,7180
1,40000	1	95	1,00000	95,0000	1,91230	98,6314	1,91230	98,6314	-0,9123
1,60000	0	95	0,00000	95,0000	0,86203	99,4935	0,86203	99,4935	-0,8620
1,80000	0	95	0,00000	95,0000	0,34056	99,8340	0,34056	99,8340	-0,3406
2,00000	2	97	2,00000	97,0000	0,11792	99,9519	0,11792	99,9519	1,8821
2,20000	1	98	1,00000	98,0000	0,03578	99,9877	0,03578	99,9877	0,9642
2,40000	0	98	0,00000	98,0000	0,00952	99,9972	0,00952	99,9972	-0,0095
2,60000	1	99	1,00000	99,0000	0,00222	99,9995	0,00222	99,9995	0,9978
2,80000	0	99	0,00000	99,0000	0,00045	99,9999	0,00045	99,9999	-0,0005
3,00000	1	100	1,00000	100,0000	0,00008	100,0000	0,00008	100,0000	0,9999
3,20000	0	100	0,00000	100,0000	0,00001	100,0000	0,00001	100,0000	-0,0000
< Infinity	0	100	0,00000	100,0000	0,00000	100,0000	0,00000	100,0000	-0,0000

Variable: IBU, Distribution: Normal (Coleta in TESTE1) Chi-Square = 187,99686, df = 4 (adjusted) , p = 0,00000									
Upper Boundary	Observed Frequency	Cumulative Observed	Percent Observed	Cumul. % Observed	Expected Frequency	Cumulative Expected	Percent Expected	Cumul. % Expected	Observed-Expected
<= -0,50000	0	0	0,00000	0,0000	14,90124	14,90124	18,62654	18,6265	-14,9012
0,00000	51	51	63,75000	63,7500	10,35331	25,25454	12,94164	31,5682	40,6467
0,50000	9	60	11,25000	75,0000	12,58089	37,83543	15,72611	47,2943	-3,5809
1,00000	5	65	6,25000	81,2500	12,93252	50,76795	16,16565	63,4599	-7,9325
1,50000	4	69	5,00000	86,2500	11,24594	62,01389	14,05743	77,5174	-7,2459
2,00000	4	73	5,00000	91,2500	8,27268	70,28657	10,34085	87,8582	-4,2727
2,50000	0	73	0,00000	91,2500	5,14789	75,43447	6,43487	94,2931	-5,1479
3,00000	1	74	1,25000	92,5000	2,70980	78,14427	3,38725	97,6803	-1,7098
3,50000	2	76	2,50000	95,0000	1,20659	79,35085	1,50823	99,1886	0,7934
4,00000	2	78	2,50000	97,5000	0,45444	79,80529	0,56805	99,7566	1,5456
4,50000	1	79	1,25000	98,7500	0,14477	79,95007	0,18096	99,9376	0,8552
5,00000	0	79	0,00000	98,7500	0,03901	79,98907	0,04876	99,9863	-0,0390
5,50000	0	79	0,00000	98,7500	0,00889	79,99796	0,01111	99,9975	-0,0089
6,00000	0	79	0,00000	98,7500	0,00171	79,99968	0,00214	99,9996	-0,0017
6,50000	0	79	0,00000	98,7500	0,00028	79,99996	0,00035	99,9999	-0,0003
7,00000	1	80	1,25000	100,0000	0,00004	80,00000	0,00005	100,0000	1,0000
< Infinity	0	80	0,00000	100,0000	0,00000	80,00000	0,00001	100,0000	-0,0000